

量子物理

阿笠博士

July 11, 2024

0 前言

读者们你们好！我(作者)在2023年秋季学期、2024年春季学期分别带过张红欣、李健老师授课的“电磁学C”、涂涛老师授课的“量子物理”的课程助教。我是2020级少年班学院，本科就读物理专业的学生，这2个学期正好是我大四的时候，所以我有充足的时间，当然了，我认识了很多2022级信智学部的学生，目前也和他们保持联系。但是，后面我就不会带任何课程的助教了，因为研究生阶段，科研任务繁重，另外我在高新区(因为我转到工程科学学院了)，频繁地回到本部随堂听课是相当困难的一件事。所以，我写下这份可读性相对强一些的资料，后面学习这门课程的学生可以参考。

众所周知，量子物理是中科大2020级(包含)以后所有信智学部(计算机、电子信息、大数据、网络安全、人工智能)的学生都绕不开的一道坎。毫无疑问，这门课程彻底激怒了所有信智学部的学生，但是无奈的是，培养方案在短期内根本没有改变的可能性。

至于为什么量子物理这么令人反感，实际上，我在带这门课程的助教之前，我也没有什么概念，因为我本科阶段学的是杨焕雄老师授课的“量子力学A”，当时我并没有认为这门课程给我带来困难，而且信智学部的量子物理毫无疑问会简单很多。但是，带了这门课程的助教之后，看到了学校给出的量子物理所谓的“官方资料”，我就知道原因出在哪里了。至于我对“官方资料”的评论，在此不做展开，留给读者们自己练习，因为如果在此展开了，那么就不是几页纸能够放得下的了。涂涛老师带的课程，使用的是周世勋的“量子力学教程”，虽然比“官方资料”好上一些，但是个人认为习题质量很低，里面的数学推导有较为严重的缺陷，所以它依然算不上是特别好的资料，只不过相对来说质量没有这么低下。

个人认为量子力学比较好的资料是Griffiths的Introduction to Quantum Mechanics，我当时购买了英文的原版书作为收藏。但是，其翻译的中文版，我自己虽然没有阅读过，但是我的朋友对它评价很差，因为它排版混乱、重点很不突出，所以我也不推荐大家购买。我阅读的是英文原版，虽然它逻辑非常清晰，但是，对于对这门课程根本不感兴趣的学生，花费大量时间阅读英文教材是根本不可能的。对于量子信息，比较好的资料是Thomas G. Wong的Introduction to Classical and Quantum Computing，当然了，也是英文的。至于我为什么列出这2份资料，主要原因有一些学生可能对这门课程有一定的兴趣，所以我也给他们拓展这方面兴趣的机会：如果你感兴趣，就阅读我列出的这2份资料，当然你要面对英文，但是幸运的是，英文难度很低。

最后，我自称“阿笠博士”（“名侦探柯南”的角色），是因为我和他一样身材肥硕，智商较高，并且连续几十年保持单身（你也一样）。此外，我也不是很想让大家知道我的具体姓名，这是秘密。

0.1 本文的结构

- (A) Chapter 1: 首先引入波函数——贯穿量子力学的核心概念：波函数是坐标 $\mathbf{x} = (x^1, x^2, x^3)$ 、时间 t 的函数，并满足薛定谔方程——与坐标、时间有关的偏微分方程。其次求解一些满足特定薛定谔方程对应的波函数。
- (B) Chapter 2: 线性算子能对波函数进行操作，例如对波函数计算微分、将波函数与一个常数相乘。与线性代数的矩阵类似，线性算子同样具有本征态，以及对应的本征值，对应线性代数的特征向量与特征值，其含义也不难得知。但是，不同的是，线性算子具有不同本征值的个数可能是无穷的， n 阶矩阵具有不同本征值的个数不会超过 n ，自然不可能是无穷大。在量子力学体系中，很多物理量并不是连续的，而是离散的：例如氢原子核外电子的角动量只能为 $m\hbar$ 、谐振子的能量只能为 $(n + 1/2)\hbar\omega$ ，其中 m, n 是自然数。这些物理量对应线性算子的本征值，它们是离散的。测量体系的物理量，对应于将波函数往线性算子的本征态上投影，并且对于不同的本征态，投影到其上的概率也不尽相同，它和波函数与本征态“接近”的程度有关：当然，这是不严谨的表述。引入了线性算子之后，我们就可以讨论氢原子的波函数，通过计算得出，关于氢原子的3个线性算子具有相同的本征态！但是，本征值是不同的。
- (C) Chapter 3: 自旋是连接量子力学与量子信息的桥梁，它是一个全新的体系，在该体系下，我们可以将线性算子视为2阶矩阵，将波函数视为2维向量，这样能够极大简化计算的难度！之后，我们将讨论2个电子耦合，电子与氢原子核、氦原子核耦合的情况。关于“耦合”，它对应2个向量空间的张量积——得到的空间还是向量空间，至于张量积的内容，我已经放在附录，也就是Chapter 6的位置。
- (D) Chapter 4: 量子信息！这对应“官方资料”完全不说人话的6-7章，我也能体会到学生阅读这部分资料，那种极度痛苦并且扭曲的心情。实际上，量子信息与自旋关系类似，都可以将线性算子与波函数视为2矩阵与2维向量。但是此时，我们将线性算子称为“量子门”，波函数称为“量子态”。线性算子作用于波函数，可以类比为电路的逻辑门作用于电路信号，例如，非门将信号0变为信号1，将信号1变为信号0。
- (E) Chapter 5: 大量的习题，甚至还包含了一些考试的题目。主要是它们可以与之前的章节学习相结合，达到查漏补缺的作用。“官方资料”的习题答案我也写了一份，链接为[点击我就可以啦！](#)
- (F) Chapter 6: 这一部分是附录，包含了贯穿全文的线性代数、Chapter 3, Chapter 4涉及的张量代数：如果阅读本文遇到数学方面的困难，请参考附录。
- (G) 至于光学部分，本人对此完全没有兴趣，也完全不知道怎么写，因此本文没有光学部分，在此感到抱歉。无论如何，抱着轻松的心情阅读这份资料吧！（不过考试周“预习”这门课程的时候就没有那么轻松了）

0.2 可能需要的物理常数

(A) 真空中的光速:

$$c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s.}$$

(B) 电子的电荷量:

$$e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C.}$$

(C) 电子伏特:

$$1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

(D) 普朗克常数、约化普朗克常数:

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s},$$
$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 6.58 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}.$$

(E) 电子的静止质量:

$$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} = 0.511 \text{ MeV}/c^2.$$

(F) 质子的静止质量:

$$m_p = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg} = 9.38 \times 10^2 \text{ MeV}/c^2.$$

(G) 里德伯常数:

$$R = 1.10 \times 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

(H) 氢原子的基态能量:

$$E_0 = 13.6 \text{ eV.}$$

1 波函数

1.1 定义

记 $\Psi : \mathbb{R}^3 \times [0, \infty) \rightarrow \mathbb{C}$ 是连续的平方可积函数, 定义为

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 dV < \infty,$$

其中 $\mathbf{x} = (x^1, x^2, x^3)$ 代表坐标, t 代表时间, $dV = dx^1 dx^2 dx^3$ 代表欧几里得空间 \mathbb{R}^3 上的积分形式。

对于平方可积函数, 其归一化操作为

$$\tilde{\Psi} = \frac{\Psi}{\left(\int_{\mathbb{R}^3} |\Psi|^2 dV\right)^{1/2}},$$

因此

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\tilde{\Psi}|^2 dV = 1. \quad (1.1)$$

将满足(1.1)的平方可积函数 $\tilde{\Psi}$ 称为**波函数**。

1.2 物理含义

波函数反映了粒子在空间各处的**概率分布**: 当粒子的波函数为 Ψ 时, 粒子出现在区域 $\Omega = (x^1, x^1 + dx^1) \times (x^2, x^2 + dx^2) \times (x^3, x^3 + dx^3) \subseteq \mathbb{R}^3$ 的概率为

$$\Pr(\Omega) = |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 dx^1 dx^2 dx^3.$$

给定两个线性相关的平方可积函数 Ψ, Φ 满足

$$\Phi = c\Psi,$$

其中 $c \neq 0$ 是常数。分别对其进行归一化可得

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi} &= \frac{\Psi}{\left(\int_{\mathbb{R}^3} |\Psi|^2 dV\right)^{1/2}}, \\ \tilde{\Phi} &= \frac{\Phi}{\left(\int_{\mathbb{R}^3} |\Phi|^2 dV\right)^{1/2}} = \frac{c}{|c|} \frac{\Psi}{\left(\int_{\mathbb{R}^3} |\Psi|^2 dV\right)^{1/2}} = \lambda \tilde{\Psi}, \end{aligned}$$

其中 $\lambda = c/|c|, |\lambda| = 1$ 。当粒子A,B的波函数分别为 $\tilde{\Psi}, \tilde{\Phi}$ 时, 粒子A,B出现在区域 $\Omega = (x^1, x^1 + dx^1) \times (x^2, x^2 + dx^2) \times (x^3, x^3 + dx^3) \subseteq \mathbb{R}^3$ 的概率分别为

$$\begin{aligned} \Pr_A(\Omega) &= \left|\tilde{\Psi}(\mathbf{x}, t)\right|^2 dx^1 dx^2 dx^3, \\ \Pr_B(\Omega) &= \left|\tilde{\Phi}(\mathbf{x}, t)\right|^2 dx^1 dx^2 dx^3 = |\lambda|^2 \left|\tilde{\Psi}(\mathbf{x}, t)\right|^2 dx^1 dx^2 dx^3 = \left|\tilde{\Psi}(\mathbf{x}, t)\right|^2 dx^1 dx^2 dx^3, \end{aligned} \quad (1.2)$$

因此 $\Pr_A(\Omega) = \Pr_B(\Omega)$, $\tilde{\Psi}, \tilde{\Phi}$ 描述的概率分布是一致的。

可以得出, 只要给定一个平方可积函数, 我们就可以对其进行归一化, 从而确定粒子的概率分布。因此, 粒子的概率分布被对应的平方可积函数唯一确定。并且, 根据(1.2)可得, 即使平方可积函数与任意一个非零常数相乘, 它对应的概率分布不会发生改变。不正式地说, 决定粒子概率分布的是平方可积函数的“方向”, 而不是平方可积函数的“大小”。

1.3 平方可积函数的性质

平方可积函数的集合(记为 L^2)是复数域 \mathbb{C} 上的向量空间, 因为对于任意平方可积函数 Ψ, Φ 与常数 $c \in \mathbb{C}$, 都具有

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\Psi + \Phi|^2 dV \leq 4 \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\Psi|^2 dV + \int_{\mathbb{R}^3} |\Phi|^2 dV \right) < \infty,$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} |c\Psi|^2 dV = |c|^2 \int_{\mathbb{R}^3} |\Psi|^2 dV < \infty.$$

根据这一性质, 我们可以将平方可积函数进行任意有限的线性叠加, 即对于平方可积函数 Ψ_1, \dots, Ψ_n 与常数 $c_1, \dots, c_n \in \mathbb{C}$, 线性叠加

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_i$$

也是平方可积函数, 将其称为**态叠加原理**。

1.4 动量表象

平方可积的函数可以进行**傅立叶变换**。将 $\Psi(\mathbf{x}, t)$ 进行傅立叶变换可得

$$\Phi(\mathbf{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} \Psi(\mathbf{x}, t) dV = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i(p^1x^1+p^2x^2+p^3x^3)/\hbar} \Psi(\mathbf{x}, t) dV. \quad (1.3)$$

根据傅立叶变换的性质, 可得

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} \Phi(\mathbf{p}, t) dV_p = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} e^{i(p^1x^1+p^2x^2+p^3x^3)/\hbar} \Phi(\mathbf{p}, t) dV_p.$$

其中 $\mathbf{p} = (p^1, p^2, p^3)$ 代表粒子的动量, 并且 $dV_p = dp^1 dp^2 dp^3$ 。可以证明(在这里不做证明)

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 dV_p = \int_{\mathbb{R}^3} |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 dV,$$

因此, 对于归一化的 $\Psi(\mathbf{x}, t)$, 可得

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 dV_p = 1,$$

表明 $\Phi(\mathbf{p}, t)$ 同样也是归一化的。此时我们称 $\Phi(\mathbf{p}, t)$ 为动量表象的波函数，它反映了粒子动量在动量空间各处的概率分布，粒子动量位于区域 $(p^1, p^1 + dp^1) \times (p^2, p^2 + dp^2) \times (p^3, p^3 + dp^3)$ 的概率为

$$|\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 dp^1 dp^2 dp^3.$$

1.5 薛定谔方程

薛定谔方程，是关于平方可积函数 $\Psi(\mathbf{x}, t)$ 的偏微分方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\mathbf{x}, t). \quad (1.4)$$

令 $\Psi(\mathbf{x}, t) = \Psi(\mathbf{x}, 0)f(t)$ ，可得

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta \Psi(\mathbf{x}, 0)}{\Psi(\mathbf{x}, 0)} + V(\mathbf{x}) = i\hbar \frac{f'(t)}{f(t)}.$$

而左边是 x, y, z 的函数，右边是 t 的函数，因此左边与右边取值恒为常数，记其为 E 。因此

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{x}, 0) + V(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x}, 0) &= E\Psi(\mathbf{x}, 0), \\ f'(t) &= -\frac{iE}{\hbar} f(t). \end{aligned}$$

可得

$$f = e^{-iEt/\hbar},$$

因此

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \Psi(\mathbf{x}, 0)e^{-iEt/\hbar}.$$

我们只需求解

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{x}, 0) + V(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x}, 0) = E\Psi(\mathbf{x}, 0) \quad (1.5)$$

对应的 Ψ, E 即可。将该方程称为定态薛定谔方程， $\Psi(\mathbf{x}, 0)$ 称为定态波函数，它是初始时刻 $t = 0$ 的波函数。为了表示方便，通常情况下，我们可以将定态波函数 $\Psi(\mathbf{x}, 0)$ 简记为 $\Psi(\mathbf{x})$ 。

定义平方可积函数的内积

$$\langle \Phi, \Psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \bar{\Phi} \Psi dV,$$

它们满足以下性质：

$$\begin{aligned} \langle \Phi, \Psi \rangle &= \overline{\langle \Psi, \Phi \rangle}, \\ \langle \Phi, \alpha\Psi + \beta\Theta \rangle &= \alpha \langle \Phi, \Psi \rangle + \beta \langle \Phi, \Theta \rangle, \\ \langle \alpha\Phi + \beta\Theta, \Psi \rangle &= \bar{\alpha} \langle \Phi, \Psi \rangle + \bar{\beta} \langle \Theta, \Psi \rangle, \\ \langle \Psi, \Psi \rangle &\geq 0. \end{aligned} \quad (1.6)$$

其中第4个表达式取等号当且仅当 $\Psi = 0$ 。根据第4个表达式，可以定义函数的范数

$$\|\Psi\| = \langle \Psi, \Psi \rangle^{1/2}.$$

它们满足以下性质:

$$\begin{aligned} \|\alpha\Psi\| &= |\alpha| \|\Psi\|, \\ |\langle \Phi, \Psi \rangle| &\leq \|\Phi\| \|\Psi\|, \\ \|\Phi + \Psi\| &\leq \|\Phi\| + \|\Psi\|. \end{aligned}$$

因此，归一化的波函数 Ψ 满足 $\|\Psi\| = 1$ 。

求解定态薛定谔方程(1.5)，我们可能会得到一组解 $\{\Psi_n(\mathbf{x}), E_n\}$, $n = 1, 2, 3, \dots$ 满足

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi_n(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\Psi_n(\mathbf{x}) = E_n\Psi_n(\mathbf{x}),$$

我们将 $\{\Psi_n(\mathbf{x}), E_n\}$, $n = 1, 2, 3, \dots$ 称为能级。如果有必要，利用Gram-Schmidt算法，我们可以得到以下关系:

$$\langle \Psi_i(\mathbf{x}), \Psi_j(\mathbf{x}) \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j. \end{cases} \quad (1.7)$$

对于初始时刻的任意波函数 $\Psi(\mathbf{x})$ ，它可以表示为

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(\mathbf{x}), \quad (1.8)$$

其中 c_n 是常数。根据(1.7)可得

$$c_n = \langle \Psi_n(\mathbf{x}), \Psi(\mathbf{x}) \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \overline{\Psi_n(\mathbf{x})} \Psi(\mathbf{x}) dV. \quad (1.9)$$

任意时刻 t 的波函数为

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(\mathbf{x}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (1.10)$$

因为

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\mathbf{x}, t) &= \sum_{n=1}^{\infty} c_n E_n \Psi_n(\mathbf{x}) e^{-iE_n t/\hbar}, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}, t) &= \sum_{n=1}^{\infty} c_n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_n(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x}) \Psi_n(\mathbf{x}) \right) e^{-iE_n t/\hbar}, \end{aligned}$$

所以

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\mathbf{x},t) + V(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}(\mathbf{x},t),$$

这证明了(1.10)是正确的。

有时候为了简便，我们经常研究一维的定态薛定谔方程，此时

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(x) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x).$$

在该情况下，对于波函数的连续性，具有以下结论：

- (A) 当 $V(x)$ 处处连续，那么 $\Psi(x)$, $\Psi'(x)$, $\Psi''(x)$ 均处处连续。
- (B) 当 $V(x)$ 在 $x = x_0$ 处不连续，但是 $V(x)$ 在 $(x_0 - \epsilon, x_0 + \epsilon)$ 是有界的，那么 $\Psi(x)$, $\Psi'(x)$ 在 $x = x_0$ 处连续，即

$$\begin{aligned}\lim_{x \nearrow x_0} \Psi(x) &= \lim_{x \searrow x_0} \Psi(x), \\ \lim_{x \nearrow x_0} \Psi'(x) &= \lim_{x \searrow x_0} \Psi'(x).\end{aligned}\tag{1.11}$$

$\Psi''(x)$ 则不一定。

- (C) 当 $V(x)$ 在 $x = x_0$ 处不连续，并且 $V(x)$ 在 $(x_0 - \epsilon, x_0 + \epsilon)$ 是无界的，那么 $\Psi(x)$ 在 $x = x_0$ 处连续，即

$$\lim_{x \nearrow x_0} \Psi(x) = \lim_{x \searrow x_0} \Psi(x).\tag{1.12}$$

$\Psi'(x)$, $\Psi''(x)$ 则不一定。

为了保证 $\Psi(x)$ 是平方可积函数，并且具有非平凡解 $\Psi(x) \neq 0$ ，必须满足

$$E \geq \inf V.$$

因为此时 $\Psi(x)$ 可以被归一化, 对于归一化的 $\Psi(x)$, 具有

$$\begin{aligned}
 E &= E \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi}(x) (E\Psi(x)) dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi}(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi''(x) + V(x)\Psi(x) \right) dx \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi}(x) \Psi''(x) dx + \int_{-\infty}^{\infty} V(x) |\Psi(x)|^2 dx \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi'(x)|^2 dx + \int_{-\infty}^{\infty} V(x) |\Psi(x)|^2 dx \\
 &\geq \int_{-\infty}^{\infty} V(x) |\Psi(x)|^2 dx \\
 &\geq \inf V \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx \\
 &= \inf V.
 \end{aligned}$$

其中4-5行利用了分部积分法:

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi}(x) \Psi''(x) dx &= [\bar{\Psi}(x) \Psi'(x)]_{x \rightarrow -\infty}^{x \rightarrow \infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi}'(x) \Psi'(x) dx \\
 &= - \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi'(x)|^2 dx.
 \end{aligned} \tag{1.13}$$

1.6 一维定态薛定谔方程的解

1.6.1 一维无限深方势阱

此时势能函数为

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a, \\ \infty, & \text{otherwise,} \end{cases}$$

其定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi''(x) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x),$$

所以

$$\begin{cases} \Psi(x) = 0, & x < 0, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \Psi''(x) = E\Psi(x), & 0 < x < a, \\ \Psi(x) = 0, & x > a, \end{cases}$$

记 $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, 因此

$$\Psi(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ A \cos kx + B \sin kx, & 0 < x < a, \\ 0, & x > a, \end{cases}$$

根据(1.12)可得

$$\lim_{x \nearrow 0} \Psi(x) = \lim_{x \searrow 0} \Psi(x),$$

$$\lim_{x \searrow a} \Psi(x) = \lim_{x \nearrow a} \Psi(x),$$

因此

$$\begin{aligned} A &= 0, \\ \sin ka &= 0. \end{aligned}$$

可得

$$k = \frac{n\pi}{a}, n = 1, 2, \dots,$$

因此

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} &= \frac{n\pi}{a}, \\ E &= \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}. \end{aligned}$$

波函数为

$$\Psi(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ B \sin \frac{n\pi x}{a}, & 0 < x < a, \\ 0, & x > a, \end{cases}$$

而

$$\langle \Psi, \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = B^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{aB^2}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2 u du = \frac{aB^2}{2} = 1,$$

因此

$$B = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

波函数为

$$\Psi(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, & 0 < x < a, \\ 0, & x > a. \end{cases} \quad (1.14)$$

1.6.2 一维有限深方势阱

此时势能函数为

$$V(x) = \begin{cases} 0, & -a < x < a, \\ V_0, & \text{otherwise,} \end{cases}$$

其定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(x) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x),$$

所以

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(x) + V_0\Psi(x) = E\Psi(x), & x < -a, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(x) = E\Psi(x), & -a < x < a, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(x) + V_0\Psi(x) = E\Psi(x), & x > a, \end{cases}$$

记 $k = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$, $l = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, 因此

$$\begin{cases} \Psi''(x) - k^2\Psi(x) = 0, & x < -a, \\ \Psi''(x) + l^2\Psi(x) = 0, & -a < x < a, \\ \Psi''(x) - k^2\Psi(x) = 0, & x > a, \end{cases}$$

根据 $\lim_{|x| \rightarrow \infty} \Psi(x) = 0$ (否则无法满足平方可积的条件) 可得

$$\Psi(x) = \begin{cases} Ae^{kx}, & x < -a, \\ B \cos lx + C \sin lx, & -a < x < a, \\ De^{-kx}, & x > a, \end{cases}$$

根据(1.11)可得

$$\begin{aligned} \lim_{x \nearrow -a} \Psi(x) &= \lim_{x \searrow -a} \Psi(x), \\ \lim_{x \nearrow -a} \Psi'(x) &= \lim_{x \searrow -a} \Psi'(x), \\ \lim_{x \nearrow a} \Psi(x) &= \lim_{x \searrow a} \Psi(x), \\ \lim_{x \nearrow a} \Psi'(x) &= \lim_{x \searrow a} \Psi'(x), \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned} Ae^{-ka} &= B \cos la - C \sin la, \\ De^{-ka} &= B \cos la + C \sin la, \\ Ake^{-ka} &= Bl \sin la + Cl \cos la, \\ -Dke^{-ka} &= -Bl \sin la + Cl \cos la, \end{aligned} \tag{1.15}$$

因为 $k^2 + l^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} > 0$, 所以不可能出现 $k = l = 0$ 的情况, 只能是以下3种情况:

(A) $k = 0, l \neq 0$.

(B) $k \neq 0, l = 0$.

(C) $k, l \neq 0$.

我们分别对这3种情况进行分析:

(A) 此时

$$E = V_0,$$
$$\Psi(x) = \begin{cases} A, & x < -a, \\ B \cos lx + C \sin lx, & -a < x < a, \\ D, & x > a, \end{cases}$$

根据 $\lim_{|x| \rightarrow \infty} \Psi(x) = 0$ 可得

$$A = D = 0.$$

根据(1.15)可得

$$\begin{aligned} 0 &= B \cos la - C \sin la, \\ 0 &= B \cos la + C \sin la, \\ 0 &= Bl \sin la + Cl \cos la, \\ 0 &= -Bl \sin la + Cl \cos la, \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} B \cos la &= 0, \\ B \sin la &= 0, \\ C \cos la &= 0, \\ C \sin la &= 0, \end{aligned}$$

而 $\cos^2 la + \sin^2 la = 1$, 所以 $\cos la, \sin la$ 不能同时为0, 因此

$$B = C = 0,$$

这表明 $\Psi(x) = 0$, 不是我们关心的解。

(B) 此时

$$E = 0,$$
$$\Psi(x) = \begin{cases} Ae^{kx}, & x < -a, \\ B, & -a < x < a, \\ De^{-kx}, & x > a, \end{cases}$$

根据(1.15)可得

$$\begin{aligned} Ae^{-ka} &= B, \\ De^{-ka} &= B, \\ Ake^{-ka} &= 0, \\ -Dke^{-ka} &= 0, \end{aligned}$$

因为 $k \neq 0, e^{-ka} \neq 0$, 所以

$$A = D = 0,$$

可得

$$B = 0,$$

这表明 $\Psi(x) = 0$, 不是我们关心的解。

(C) 将(1.15)进行恒等变换可得

$$\begin{aligned} Ae^{-ka} &= B \cos la - C \sin la, \\ De^{-ka} &= B \cos la + C \sin la, \\ Ae^{-ka} &= \frac{l}{k} (B \sin la + C \cos la), \\ De^{-ka} &= \frac{l}{k} (B \sin la - C \cos la), \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned} B \cos la &= \frac{l}{k} B \sin la, \\ C \sin la &= -\frac{l}{k} C \cos la, \end{aligned} \tag{1.16}$$

如果 $B = C = 0$, 那么 $\Psi(x) = 0$, 不是我们关心的解。如果 $B, C \neq 0$, 那么

$$\begin{aligned} \cos la &= \frac{l}{k} \sin la, \\ \sin la &= -\frac{l}{k} \cos la, \end{aligned}$$

因此

$$1 = \cos^2 la + \sin^2 la = \left(\frac{l}{k} \sin la\right) \cos la + \left(-\frac{l}{k} \cos la\right) \sin la = 0,$$

这是不可能的。因此, 只有可能是以下2种情况:

(a) $B \neq 0, C = 0$.

(b) $B = 0, C \neq 0$.

我们分别对这2种情况进行分析:

(a) 此时

$$\Psi(x) = \begin{cases} Ae^{kx}, & x < -a, \\ B \cos lx, & -a < x < a, \\ De^{-kx}, & x > a, \end{cases}$$

根据(1.16)可得

$$\tan la = \frac{k}{l},$$

这对应

$$\tan\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a\right) = \sqrt{\frac{V_0}{E} - 1}.$$

根据(1.15)可得

$$A = D = Be^{ka} \cos la,$$

因此

$$\Psi(x) = \begin{cases} Be^{k(x+a)} \cos la, & x < -a, \\ B \cos lx, & -a < x < a, \\ Be^{-k(x-a)} \cos la, & x > a, \end{cases}$$

因此

$$\begin{aligned} \langle \Psi, \Psi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = B^2 \left(a + \frac{\cos^2 la}{k} + \frac{\sin 2la}{2l} \right) \\ &= B^2 \left(a + \frac{1}{k} \left(\cos^2 la + \frac{k}{2l} \sin 2la \right) \right) \\ &= B^2 \left(a + \frac{1}{k} \left(\cos^2 la + \frac{1}{2} \tan la \sin 2la \right) \right) \\ &= B^2 \left(a + \frac{1}{k} \right) \\ &= 1, \end{aligned}$$

可得

$$B = \left(a + \frac{1}{k} \right)^{-1/2} = \left(a + \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}} \right)^{-1/2}.$$

(b) 此时

$$\Psi(x) = \begin{cases} Ae^{kx}, & x < -a, \\ C \sin lx, & -a < x < a, \\ De^{-kx}, & x > a, \end{cases}$$

根据(1.15)可得

$$\tan la = -\frac{l}{k},$$

这对应

$$\tan\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a\right) = -\sqrt{\frac{E}{V_0 - E}}.$$

根据(1.15)可得

$$A = -D = -Ce^{ka} \sin la,$$

因此

$$\Psi(x) = \begin{cases} -Ce^{k(x+a)} \sin la, & x < -a, \\ C \sin lx, & -a < x < a, \\ Ce^{-k(x-a)} \sin la, & x > a, \end{cases}$$

因此

$$\begin{aligned} \langle \Psi, \Psi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = C^2 \left(a + \frac{\sin^2 la}{k} - \frac{\sin 2la}{2l} \right) \\ &= C^2 \left(a + \frac{1}{k} \left(\sin^2 la - \frac{k}{2l} \sin 2la \right) \right) \\ &= C^2 \left(a + \frac{1}{k} \left(\sin^2 la + \frac{1}{2} \cot la \sin 2la \right) \right) \\ &= C^2 \left(a + \frac{1}{k} \right) \\ &= 1, \end{aligned}$$

可得

$$C = \left(a + \frac{1}{k} \right)^{-1/2} = \left(a + \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}} \right)^{-1/2}.$$

1.6.3 概率流

定义概率流为

$$J = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \bar{\Psi} - \bar{\Psi} \nabla \Psi). \quad (1.17)$$

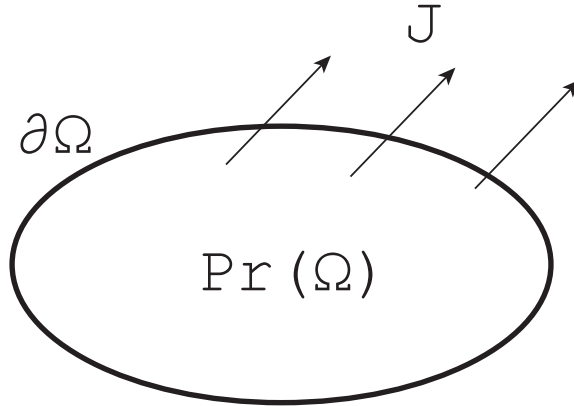


Figure 1.1: 概率流

它的散度为

$$\operatorname{div} J = \frac{i\hbar}{2m} (\nabla\Psi \cdot \nabla\bar{\Psi} + \Psi\Delta\bar{\Psi} - \nabla\bar{\Psi} \cdot \nabla\Psi - \bar{\Psi}\Delta\Psi) = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi\Delta\bar{\Psi} - \bar{\Psi}\Delta\Psi),$$

其中对于光滑函数 f, g , $\nabla f \cdot \nabla g = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial f}{\partial x^i} \frac{\partial g}{\partial x^i}$ 。根据(1.4)可得

$$\begin{aligned} \Psi\Delta\bar{\Psi} &= \frac{2mi}{\hbar} \Psi \frac{\partial\bar{\Psi}}{\partial t} + \frac{2mV}{\hbar^2} |\Psi|^2, \\ \bar{\Psi}\Delta\Psi &= -\frac{2mi}{\hbar} \bar{\Psi} \frac{\partial\Psi}{\partial t} + \frac{2mV}{\hbar^2} |\Psi|^2, \end{aligned}$$

因此

$$\operatorname{div} J = -\Psi \frac{\partial\bar{\Psi}}{\partial t} - \bar{\Psi} \frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\partial|\Psi|^2}{\partial t}.$$

根据Stokes定理可得, 对于任意有界闭集 $\Omega \subseteq \mathbb{R}^3$, 都具有

$$\int_{\Omega} -\frac{\partial|\Psi|^2}{\partial t} dV = \int_{\partial\Omega} J \cdot dA,$$

其中 $\partial\Omega$ 是区域 Ω 的边界。而左边正是粒子处于区域 Ω 的概率对时间的微分, 如Figure 1.1所示。

1.6.4 散射态

对于一维势垒

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ V_0, & x \geq 0, \end{cases}$$

其中 $V_0 > 0$ 。当电子从左到右入射到该势垒上，我们需要计算它的反射率与透射率。具体步骤如下：

(A) $E > V_0$ 。

此时定态薛定谔方程为

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(x) = E\Psi(x), & x < 0, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(x) = (E - V_0)\Psi(x), & x \geq 0. \end{cases}$$

令 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, $l = \sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}$, 因此

$$\Psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + re^{-ikx}, & x < 0, \\ te^{ilx}, & x \geq 0. \end{cases}$$

根据(1.11)可得

$$\begin{aligned} 1 + r &= t, \\ k(1 - r) &= lt. \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned} r &= \frac{k - l}{k + l}, \\ t &= \frac{2k}{k + l}. \end{aligned}$$

我们将入射波、反射波、透射波分别记为

$$\begin{aligned} \Psi_i &= e^{ikx}, \\ \Psi_r &= re^{-ikx}, \\ \Psi_t &= te^{ilx}. \end{aligned}$$

根据(1.17)，它们的概率流分别为

$$\begin{aligned} J_i &= \frac{i\hbar}{2m} (\Psi_i \overline{\Psi_i'} - \overline{\Psi_i} \Psi_i') = \frac{\hbar k}{m}, \\ J_r &= \frac{i\hbar}{2m} (\Psi_r \overline{\Psi_r'} - \overline{\Psi_r} \Psi_r') = \frac{\hbar k}{m} r^2, \\ J_t &= \frac{i\hbar}{2m} (\Psi_t \overline{\Psi_t'} - \overline{\Psi_t} \Psi_t') = \frac{\hbar l}{m} t^2. \end{aligned}$$

因此，反射率与透射率分别为

$$R = \frac{J_r}{J_i} = r^2 = \frac{(\sqrt{E} - \sqrt{E - V_0})^2}{(\sqrt{E} + \sqrt{E - V_0})^2},$$

$$T = \frac{J_t}{J_i} = \frac{l}{k} t^2 = \frac{4\sqrt{E}\sqrt{E - V_0}}{(\sqrt{E} + \sqrt{E - V_0})^2}.$$

因此

$$R + T = 1.$$

(B) $E < V_0$.

此时定态薛定谔方程为

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(x) = E\Psi(x), & x < 0, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(x) + (V_0 - E)\Psi(x) = 0, & x \geq 0. \end{cases}$$

令 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, $l = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$, 因此

$$\Psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + re^{-ikx}, & x < 0, \\ te^{-lx}, & x \geq 0. \end{cases}$$

根据(1.11)与(1.12)可得

$$\begin{aligned} 1 + r &= t, \\ k(1 - r) &= ilt. \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned} r &= \frac{k - il}{k + il}, \\ t &= \frac{2k}{k + il}. \end{aligned}$$

我们将入射波、反射波、透射波分别记为

$$\begin{aligned} \Psi_i &= e^{ikx}, \\ \Psi_r &= re^{-ikx}, \\ \Psi_t &= te^{-lx}. \end{aligned}$$

根据(1.17)，它们的概率流分别为

$$\begin{aligned} J_i &= \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi_i \overline{\Psi'_i} - \overline{\Psi_i} \Psi'_i \right) = \frac{\hbar k}{m}, \\ J_r &= \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi_r \overline{\Psi'_r} - \overline{\Psi_r} \Psi'_r \right) = \frac{\hbar k}{m} |r|^2, \\ J_t &= \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi_t \overline{\Psi'_t} - \overline{\Psi_t} \Psi'_t \right) = 0. \end{aligned}$$

因此，反射率与透射率分别为

$$\begin{aligned} R &= \frac{J_r}{J_i} = |r|^2 = 1, \\ T &= \frac{J_t}{J_i} = 0. \end{aligned}$$

因此

$$R + T = 1.$$

1.6.5 谐振子

对于抛物线型势能函数

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2,$$

其中 ω 是常数，其物理含义是振动的圆频率(频率 f 与 2π 的乘积)。我们将不对该薛定谔方程进行具体的求解，因为过程特别复杂，因此，我们只给出结论：定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi_n''(x) + V(x) \Psi_n(x) = E_n \Psi_n(x), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

的解为

$$\begin{aligned} \Psi_n(x) &= \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2} 2^n n!} \right)^{1/2} e^{-\alpha^2 x^2 / 2} H_n(\alpha x), \\ E_n &= \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \end{aligned} \tag{1.18}$$

其中 $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ 。

2 线性算子

2.1 定义

定义**线性算子** $A \in \text{End}_{\mathbb{C}}(C^{\infty})$ 为光滑函数集合的 \mathbb{C} -线性映射 $A : C^{\infty} \rightarrow C^{\infty}$, 即对于任意光滑函数 Ψ, Φ 与常数 $\alpha \in \mathbb{C}$, 都具有

$$\begin{aligned} A(\Psi + \Phi) &= A\Psi + A\Phi, \\ A(\alpha\Psi) &= \alpha(A\Psi). \end{aligned}$$

定义**单位算子** I 为

$$I\Psi \equiv \Psi.$$

对于常数 $\alpha \in \mathbb{C}$, αA 也是线性算子, 定义为

$$(\alpha A)\Psi = \alpha(A\Psi).$$

对于线性算子 A, B , 定义其加法运算与乘法运算为

$$\begin{aligned} (A + B)\Psi &= A\Psi + B\Psi, \\ (AB)\Psi &= A(B\Psi). \end{aligned} \tag{2.1}$$

很显然 $A + B, AB$ 是线性算子。我们将 n 个线性算子 A 的乘积简记为 A^n , 并且 $A^0 = I$ 。

定义线性算子的**李括号**为

$$[A, B] = AB - BA,$$

很显然 $[A, B]$ 也是线性算子, 并且具有以下关系

$$\begin{aligned} [A, A] &= 0, \\ [A, B] &= -[B, A], \\ [A, \alpha B + \beta C] &= \alpha[A, B] + \beta[A, C], \\ [\alpha A + \beta B, C] &= \alpha[A, C] + \beta[B, C], \\ [A, BC] &= [A, B]C + B[A, C], \\ [AB, C] &= [A, C]B + A[B, C], \\ 0 &= [A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]]. \end{aligned} \tag{2.2}$$

对于线性算子 A 与任意光滑函数 Ψ, Φ , 存在唯一的线性算子 A^{\dagger} 满足

$$\langle \Psi, A\Phi \rangle \equiv \langle A^{\dagger}\Psi, \Phi \rangle,$$

我们将 A^\dagger 称为线性算子 A 的伴随算子。根据(1.6)可得

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi, A\Phi \rangle &= \langle A^\dagger \Psi, \Phi \rangle \\
 &= \overline{\langle \Phi, A^\dagger \Psi \rangle} \\
 &= \overline{\langle (A^\dagger)^\dagger \Phi, \Psi \rangle} \\
 &= \langle \Psi, (A^\dagger)^\dagger \Phi \rangle, \\
 \langle (A+B)^\dagger \Psi, \Phi \rangle &= \langle \Psi, (A+B)\Phi \rangle \\
 &= \langle \Psi, A\Phi + B\Phi \rangle \\
 &= \langle \Psi, A\Phi \rangle + \langle \Psi, B\Phi \rangle \\
 &= \langle A^\dagger \Psi, \Phi \rangle + \langle B^\dagger \Psi, \Phi \rangle \\
 &= \langle A^\dagger \Psi + B^\dagger \Psi, \Phi \rangle \\
 &= \langle (A^\dagger + B^\dagger) \Psi, \Phi \rangle, \\
 \langle (\lambda A)^\dagger \Psi, \Phi \rangle &= \langle \Psi, \lambda A\Phi \rangle \\
 &= \lambda \langle \Psi, A\Phi \rangle \\
 &= \lambda \langle A^\dagger \Psi, \Phi \rangle \\
 &= \langle \bar{\lambda} A^\dagger \Psi, \Phi \rangle, \\
 \langle (AB)^\dagger \Psi, \Phi \rangle &= \langle \Psi, AB\Phi \rangle \\
 &= \langle A^\dagger \Psi, B\Phi \rangle \\
 &= \langle B^\dagger (A^\dagger \Psi), \Phi \rangle \\
 &= \langle (B^\dagger A^\dagger) \Psi, \Phi \rangle,
 \end{aligned}$$

根据 Ψ, Φ 的任意性可得

$$\begin{aligned}
 (A^\dagger)^\dagger &= A, \\
 (A+B)^\dagger &= A^\dagger + B^\dagger, \\
 (\lambda A)^\dagger &= \bar{\lambda} A^\dagger, \\
 (AB)^\dagger &= B^\dagger A^\dagger.
 \end{aligned}$$

当 $A^\dagger = A$ 时, A 被称为厄米算子。本课程涉及的线性算子均为厄米算子。

2.2 线性算子的本征态

对于厄米算子 A ，可能存在一组归一化的光滑函数 $\{\Psi_n\}$ 与一组常数 $\lambda_n(n = 1, 2, 3, \dots)$ 使得

$$\begin{aligned} A\Psi_n &= \lambda_n\Psi_n, \\ \|\Psi_n\| &= 1. \end{aligned} \quad (2.3)$$

我们将 Ψ_n 与 λ_n 分别称为 A 的**本征态**与**本征值**。如果有必要，利用Gram-Schmidt算法，使得它们满足以下关系：

$$\begin{aligned} \lambda_n &\in \mathbb{R}, \\ \langle \Psi_i, \Psi_j \rangle &= \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

我们将厄米算子 A 称为**可观测量**。假设粒子的波函数 $\Psi(\|\Psi\| = 1)$ 可以表示为本征态的展开

$$\Psi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n,$$

根据(1.6)与(2.4)可得

$$\begin{aligned} c_n &= \langle \Psi_n, \Psi \rangle, \\ \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 &= 1. \end{aligned}$$

测量该可观测量，得到的结果只能为 A 的本征值 $\lambda_n(n = 1, 2, 3, \dots)$ ，并且测量结果为 λ_i 的概率为

$$\Pr\{\lambda_i\} = |c_i|^2, \quad (2.5)$$

因此

$$\sum_{i=1}^{\infty} \Pr\{\lambda_i\} = \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 = 1.$$

测量的平均值为

$$\sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i \Pr\{\lambda_i\} = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i |c_i|^2. \quad (2.6)$$

如果测量结果为 λ_i ，那么在测量之后的瞬间，波函数将直接变为 Ψ_i 。

因此，“测量”的本质是向量在标准正交基上的投影，如Figure 2.1所示。

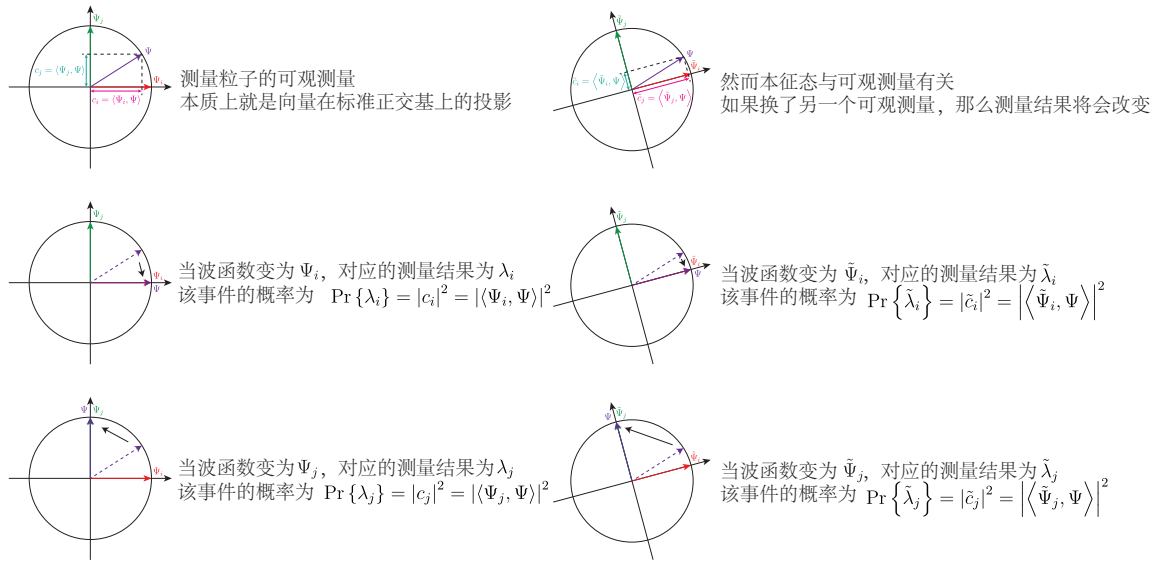


Figure 2.1: 测量

2.3 线性算子的矩阵表示

如果一个光滑函数能表示为 $\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i$ 的形式，那么对于任意线性算子 T ，都满足

$$T\Psi = \sum_{j=1}^{\infty} c_j (T\Psi_j).$$

而 $T\Psi_j$ 也是光滑函数，因此它可以表示为

$$T\Psi_j = \sum_{i=1}^{\infty} T_{ij} \Psi_i.$$

其中 T_{ij} 是常数，根据(2.4)可得

$$T_{ij} = \langle\Psi_i, T\Psi_j\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \bar{\Psi}_i (T\Psi_j) dV. \quad (2.7)$$

因此

$$T\Psi = \sum_{i,j} T_{ij} c_j \Psi_i.$$

因此，在 A 的本征态 Ψ_i 下，我们可以将任意线性算子 T 表示为矩阵

$$\begin{pmatrix} T_{11} & \cdots & T_{1n} & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ T_{m1} & \cdots & T_{mn} & \cdots \\ \vdots & \cdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix},$$

将光滑函数 $\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i$ 表示为向量

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

因此，光滑函数 $T\Psi$ 将表示为向量

$$\begin{pmatrix} \sum_{j=1}^{\infty} T_{1j}c_j \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^{\infty} T_{mj}c_j \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & \cdots & T_{1n} & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ T_{m1} & \cdots & T_{mn} & \cdots \\ \vdots & \cdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

2.4 常用的线性算子

在波函数为 Ψ ($\|\Psi\| = 1$)的情况下，线性算子 A 的期望值为

$$\langle A \rangle = \langle \Psi, A\Psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \bar{\Psi}(A\Psi) dV. \quad (2.8)$$

很显然

$$\langle I \rangle = \langle \Psi, I\Psi \rangle = \langle \Psi, \Psi \rangle = 1.$$

在一维情况下，位置算子 n 次方 X^n ($n = 1, 2, 3, \dots$)的期望值为

$$\langle X^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi}(X^n\Psi) dx = \int_{-\infty}^{\infty} x^n |\Psi|^2 dx. \quad (2.9)$$

动量算子 n 次方 P^n ($n = 1, 2, 3, \dots$)的期望值为

$$\langle P^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi}(P^n\Psi) dx = (-i\hbar)^n \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi}\Psi^{(n)} dx.$$

因此，势能 V 的期望值为

$$\langle V \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi}(V\Psi) dx = \int_{-\infty}^{\infty} V |\Psi|^2 dx,$$

利用(1.13), 可得动能 K 的期望值为

$$\langle K \rangle = \frac{\langle P^2 \rangle}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi} \Psi'' dx = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi'|^2 dx.$$

根据傅立叶变换的知识, 我们可以更快计算 $\langle P^n \rangle$, 其表达式为

$$\langle P^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p^n |\Phi|^2 dp. \quad (2.10)$$

其中

$$\begin{aligned} \Phi(p) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx, \\ \Psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p) e^{ipx/\hbar} dp. \end{aligned}$$

因此, 我们可以更快计算动能的期望值 $\langle K \rangle$:

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} p^2 |\Phi|^2 dp.$$

定义 A 的不确定度为

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}. \quad (2.11)$$

可以证明**测不准原理**(证明方法与本文无关, 在这里不做展开)

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \frac{1}{4} |\langle [A, B] \rangle|^2. \quad (2.12)$$

定义位置算子 X_1, X_2, X_3 与动量算子 P_1, P_2, P_3 为

$$\begin{aligned} X_1 \Psi &= x^1 \Psi, \\ X_2 \Psi &= x^2 \Psi, \\ X_3 \Psi &= x^3 \Psi, \\ P_1 \Psi &= -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x^1}, \\ P_2 \Psi &= -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x^2}, \\ P_3 \Psi &= -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x^3}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

可以得出, 对于任意 $i, j \in \{1, 2, 3\}$, 都具有

$$\begin{aligned} [X_i, X_j] &= 0, \\ [P_i, P_j] &= 0, \\ [X_i, P_j] &= i\hbar \delta_{ij} I. \end{aligned}$$

因此, 根据(2.12)可得

$$\begin{aligned}\Delta X_1 \Delta P_1 &\geq \frac{\hbar}{2}, \\ \Delta X_2 \Delta P_2 &\geq \frac{\hbar}{2}, \\ \Delta X_3 \Delta P_3 &\geq \frac{\hbar}{2}.\end{aligned}$$

利用经典力学角动量公式

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p} = (x^2 p^3 - x^3 p^2, x^3 p^1 - x^1 p^3, x^1 p^2 - x^2 p^1),$$

定义角动量算子 L_1, L_2, L_3 与角动量平方算子为

$$\begin{aligned}L_1 &= X_2 P_3 - X_3 P_2, \\ L_2 &= X_3 P_1 - X_1 P_3, \\ L_3 &= X_1 P_2 - X_2 P_1, \\ L^2 &= L_1^2 + L_2^2 + L_3^2.\end{aligned}\tag{2.14}$$

利用(2.2), 可得

$$\begin{aligned}[L_i, L_j] &= i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} L_k, \\ [L^2, L_i] &= 0, \\ [L_i, X_j] &= i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} X_k, \\ [L_i, P_j] &= i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} P_k,\end{aligned}$$

其中 $\epsilon_{ijk}(i, j, k = 1, 2, 3)$ 的取值可以通过Figure 2.2记忆: 当 i, j, k 有任意两个是相等的, 那么 $\epsilon_{ijk} = 0$; 否则, 将 i, j, k 逆时针排成一圈, 然后绘制箭头, 从1指向2, 从2指向3, 从3指向1。如果箭头方向呈现逆时针, 那么 $\epsilon_{ijk} = 1$, 如果是顺时针, 那么 $\epsilon_{ijk} = -1$ 。很显然

$$\begin{aligned}\epsilon_{ijk} &= -\epsilon_{ikj}, \\ &= -\epsilon_{kji}, \\ &= -\epsilon_{jik}.\end{aligned}$$

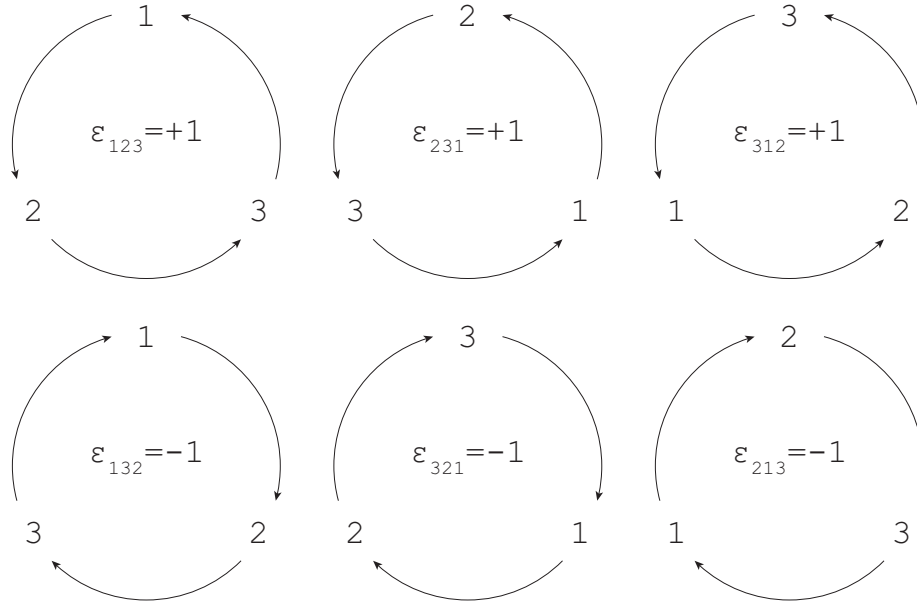


Figure 2.2: ϵ_{ijk} 的直观理解

即交换任意两个下标，取值将变为原来的相反数。以第一行表达式为例，它等价于

$$\begin{aligned} [L_1, L_2] &= i\hbar L_3, \\ [L_2, L_3] &= i\hbar L_1, \\ [L_3, L_1] &= i\hbar L_2. \end{aligned}$$

定义哈密顿算子 H 为

$$H\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V\Psi. \quad (2.15)$$

因此，薛定谔方程又可以写为

$$H\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}.$$

哈密顿算子的本征值 E_n 即为粒子的能量。

2.5 狄拉克符号

我们可以将满足表达式(2.3)与(2.4)的正交函数 $\{\Psi_n\}$ 利用狄拉克Ket符号表示:

$$\Psi_n \longleftrightarrow |n\rangle, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Ket符号的集合是向量空间，记为 V 。如果一个光滑函数能表示为 $\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i$ 的形式，那我们将其表示为

$$\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i \iff |\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |i\rangle. \quad (2.16)$$

并且，将内积 $\langle \Psi, \Phi \rangle$ 表示为

$$\langle \Psi, \Phi \rangle \longleftrightarrow \langle \Psi | \Phi \rangle,$$

因此

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Phi \rangle &= \overline{\langle \Phi | \Psi \rangle}, \\ \langle \Psi | \Psi \rangle &\geq 0, \end{aligned}$$

其中第2个表达式取等号当且仅当 $\Psi = 0$ 。因此，根据正交的定义，可得

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.17)$$

对于 $\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i$ ，记其狄拉克Bra符号为

$$\langle \Psi | = \sum_{i=1}^{\infty} \bar{c}_i \langle i |, \quad (2.18)$$

很显然，它被Ket符号 $|\Psi\rangle$ 唯一确定，我们又可以称它为 $|\Psi\rangle$ 的对偶。Bra符号的集合同样也是向量空间，称为对偶空间，记为 $V^* = \text{Hom}_{\mathbb{C}}(V, \mathbb{C})$ ，它将Ket符号线性映射到一个常数，满足运算规则

$$\begin{aligned} \langle \Phi | (\alpha |\Psi\rangle + \beta |\Theta\rangle) &= \alpha \langle \Phi | \Psi \rangle + \beta \langle \Phi | \Theta \rangle, \\ (\alpha \langle \Phi | + \beta \langle \Theta |) |\Psi\rangle &= \alpha \langle \Phi | \Psi \rangle + \beta \langle \Theta | \Psi \rangle. \end{aligned}$$

其中，对于任意域 \mathbb{F} 与 \mathbb{F} 上的向量空间 V, W ， $\text{Hom}_{\mathbb{F}}(V, W)$ 代表所有 \mathbb{F} -线性映射 $V \rightarrow W$ 的集合。

对于(2.16)，如果 $\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i$ ， $\Phi = \sum_{j=1}^{\infty} d_j \Psi_j$ ，那么，根据(1.6)可得

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Phi \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i, \sum_{j=1}^{\infty} d_j \Psi_j \right\rangle \\ &= \sum_{i,j} \bar{c}_i d_j \langle \Psi_i, \Psi_j \rangle \\ &= \sum_{i,j} \bar{c}_i d_j \delta_{ij} \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \bar{c}_i d_i. \end{aligned}$$

但是，如果直接利用Bra符号的定义，这个问题将可以得到进一步简化，因为我们可以直接利用C-线性映射的性质：

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi | \Phi \rangle &= \left(\sum_{i=1}^{\infty} \bar{c}_i \langle i | \right) \left(\sum_{j=1}^{\infty} d_j | j \rangle \right) \\
 &= \sum_{i,j} \bar{c}_i d_j \langle i | j \rangle \\
 &= \sum_{i,j} \bar{c}_i d_j \delta_{ij} \\
 &= \sum_{i=1}^{\infty} \bar{c}_i d_i.
 \end{aligned}$$

任意线性算子A都可以被表示为

$$A = \sum_{i,j} A_{ij} | i \rangle \langle j |,$$

其中 $A_{ij} \in \mathbb{C}$ ，并且满足

$$\begin{aligned}
 \langle k | A | l \rangle &= \sum_{i,j} A_{ij} \langle k | i \rangle \langle l | j \rangle \\
 &= \sum_{i,j} A_{ij} \delta_{ik} \delta_{jl} \\
 &= A_{kl},
 \end{aligned}$$

因此

$$A_{ij} = \langle i | A | j \rangle.$$

线性算子作用于Ket符号的过程如下：

$$\begin{aligned}
 A | \Psi \rangle &= \left(\sum_{i,j} A_{ij} | i \rangle \langle j | \right) \left(\sum_k c_k | k \rangle \right) \\
 &= \sum_{i,j,k} A_{ij} c_k | i \rangle \langle j | k \rangle \\
 &= \sum_{i,j,k} A_{ij} c_k | i \rangle \delta_{jk} \\
 &= \sum_{i,j} A_{ij} c_j | i \rangle.
 \end{aligned}$$

看起来很熟悉吧，因此，如果我们将Ket符号 $|\Psi\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$ 视为列向量

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix},$$

将线性算子 $A = \sum_{i,j} A_{ij} |i\rangle \langle j|$ 视为矩阵

$$\begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ A_{m1} & \cdots & A_{mn} & \cdots \\ \vdots & \cdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix},$$

那么，就可以将上述过程表示为

$$\begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ A_{m1} & \cdots & A_{mn} & \cdots \\ \vdots & \cdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_j A_{1j} c_j \\ \vdots \\ \sum_j A_{mj} c_j \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

在狄拉克符号下，伴随算子被定义为

$$A^\dagger = \sum_{i,j} \overline{A_{ji}} |i\rangle \langle j|,$$

伴随算子作用于Bra符号的过程如下：

$$\begin{aligned} \langle \Psi | A^\dagger &= \left(\sum_i \overline{c_i} \langle i| \right) \left(\sum_{j,k} \overline{A_{kj}} |j\rangle \langle k| \right) \\ &= \sum_{i,j,k} \overline{c_i} \overline{A_{kj}} \langle i|j\rangle \langle k| \\ &= \sum_{i,j,k} \overline{c_i} \overline{A_{kj}} \delta_{ij} \langle k| \\ &= \sum_{i,k} \overline{c_i} \overline{A_{ki}} \langle k| \\ &= \sum_{i,j} \overline{c_j} \overline{A_{ij}} \langle i|. \end{aligned}$$

如果我们将Bra符号 $\langle \Psi | = \sum_i \bar{c}_i \langle i |$ 视为行向量

$$(\bar{c}_1 \quad \cdots \quad \bar{c}_n \quad \cdots),$$

与前面类似，将伴随算子视为矩阵

$$\begin{pmatrix} \overline{A_{11}} & \cdots & \overline{A_{m1}} & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \overline{A_{1n}} & \cdots & \overline{A_{mn}} & \cdots \\ \vdots & \cdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix},$$

那么，就可以将上述过程表示为

$$(\bar{c}_1 \quad \cdots \quad \bar{c}_n \quad \cdots) \begin{pmatrix} \overline{A_{11}} & \cdots & \overline{A_{m1}} & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \overline{A_{1n}} & \cdots & \overline{A_{mn}} & \cdots \\ \vdots & \cdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = (\sum_j \bar{c}_j \overline{A_{1j}} \quad \cdots \quad \sum_j \bar{c}_j \overline{A_{mj}} \quad \cdots).$$

而

$$(\bar{c}_1 \quad \cdots \quad \bar{c}_m \quad \cdots) \begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ A_{m1} & \cdots & A_{mn} & \cdots \\ \vdots & \cdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_1 \\ \vdots \\ d_n \\ \vdots \end{pmatrix}$$

是

$$(\bar{d}_1 \quad \cdots \quad \bar{d}_n \quad \cdots) \begin{pmatrix} \overline{A_{11}} & \cdots & \overline{A_{m1}} & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \overline{A_{1n}} & \cdots & \overline{A_{mn}} & \cdots \\ \vdots & \cdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_m \\ \vdots \end{pmatrix}$$

的共轭复数，因此

$$\langle \Psi | A | \Phi \rangle = \overline{\langle \Phi | A^\dagger | \Psi \rangle}.$$

当 $A^\dagger = A$ 时， A 是厄米算子，此时 $\overline{A_{ji}} = A_{ij}$ ，对应的矩阵很显然也是厄米矩阵。根据(2.8)， $|\Psi\rangle$ 对应线性算子 A 的期望值为

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle.$$

2.6 氢原子

氢原子的势能函数为

$$V(\mathbf{x}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}|},$$

记氢原子核外电子的质量为 m_e ，核外电子满足的定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \Psi(\mathbf{x}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}|} \Psi(\mathbf{x}) = E \Psi(\mathbf{x}),$$

该方程的解为

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x}) &= \Psi_{n,l,m}, \\ E_n &= -\frac{E_0}{n^2}, \end{aligned}$$

我们将 $\Psi_{n,l,m}$ 称为**氢原子波函数**，其具体形式非常复杂，无需得知。 n, l, m 均为整数，其取值满足

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1, \\ m &= -l, -l+1, \dots, l-1, l. \end{aligned} \tag{2.19}$$

如Figure 2.3所示。 $E_0 = \frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 13.6 \text{ eV}$ 为一个常数。

在某些情况下，氢原子波函数可能从 $\Psi_{n,l,m}$ 变化为 $\Psi_{\tilde{n},\tilde{l},\tilde{m}}$ ，其中 $(n, l, m) \neq (\tilde{n}, \tilde{l}, \tilde{m})$ ，并且 $n > \tilde{n}$ 。这个现象称为**氢原子跃迁**。但是氢原子跃迁需要遵守**选择定则**，其表达式为

$$l - \tilde{l} = \pm 1.$$

在这个情况下，氢原子将向外释放光子，光子的能量为

$$E = E_n - E_{\tilde{n}} = E_0 \left(\frac{1}{\tilde{n}^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

而光子的能量 E 与频率 f 的关系为 $E = hf$ ，频率 f 与波长 λ 的关系为 $f = c/\lambda$ ，其中 h, c 分别为普朗克常数与真空中的光速。因此光子的波长满足

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_0}{hc} \left(\frac{1}{\tilde{n}^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R \left(\frac{1}{\tilde{n}^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

其中 $R = E_0/hc = 1.10 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 是里德伯常数。

可以得出，光子的波长仅仅与 n, \tilde{n} 有关，我们又可以将上述过程简称为“氢原子从能级 n 跃迁到能级 \tilde{n} ”。当氢原子从任意能级 $n > 1$ 跃迁到能级1，我们将其发射的光谱称为**莱**

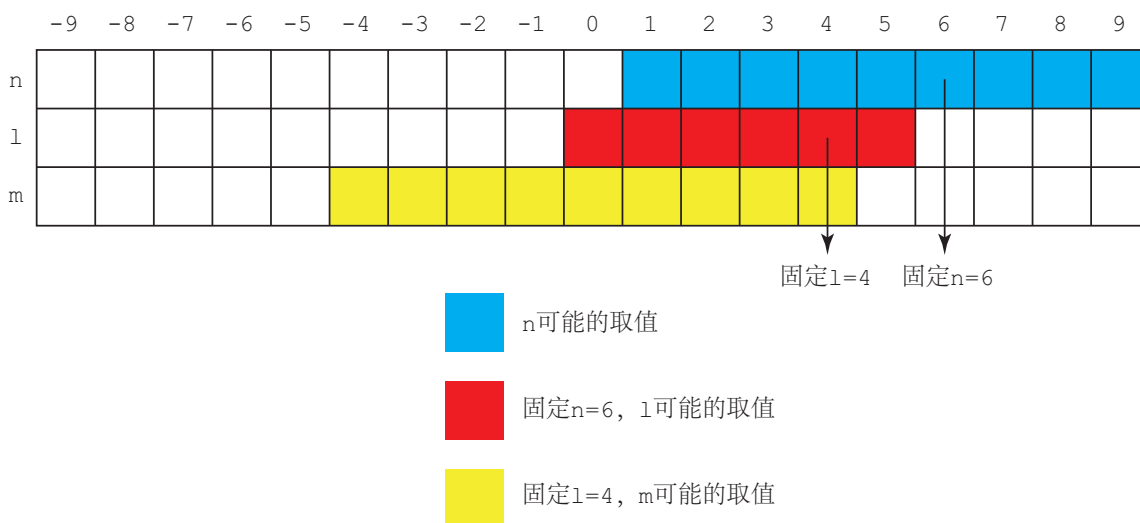


Figure 2.3: n, l, m 可能的取值

曼系，它们都是紫外线；当氢原子从任意能级 $n > 2$ 跃迁到能级2，我们将其发射的光谱称为**莱曼系**，它们由可见光与紫外线组成；当氢原子从任意能级 $n > 3$ 跃迁到能级3，我们将其发射的光谱称为**巴尔末系**，它们都是红外线。详见Figure 2.4。能级1被称为**氢原子基态**，任意能级 $n > 1$ 都被称为**氢原子激发态**。

通过复杂的计算得出，氢原子波函数 $\Psi_{n,l,m}$ 同时为哈密顿算子、角动量平方算子、角动量算子(见定义(2.14)(2.15)) $\{H, L^2, L_3\}$ 的本征态，其本征值分别为

$$\begin{aligned}
 H\Psi_{n,l,m} &= -\frac{E_0}{n^2}\Psi_{n,l,m}, \\
 L^2\Psi_{n,l,m} &= l(l+1)\hbar^2\Psi_{n,l,m}, \\
 L_3\Psi_{n,l,m} &= m\hbar\Psi_{n,l,m}.
 \end{aligned}
 \tag{2.20}$$

因此， $\Psi_{n,l,m}$ 对应的**能量**为 $-E_0/n^2$ ，**角动量平方**为 $l(l+1)\hbar^2$ ，**角动量z轴分量**为 $m\hbar$ 。
氢原子波函数是归一化的，并满足

$$\begin{aligned}
 \int_{\mathbb{R}^3} |\Psi_{n,l,m}|^2 dV &= 1, \\
 \langle \Psi_{n,l,m}, \Psi_{\tilde{n},\tilde{l},\tilde{m}} \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} \overline{\Psi_{n,l,m}} \Psi_{\tilde{n},\tilde{l},\tilde{m}} dV = \delta_{n\tilde{n}} \delta_{l\tilde{l}} \delta_{m\tilde{m}}.
 \end{aligned}$$

对于**电荷数** $Z > 1$ (元素周期表的原子序数，例如Ag是47)的**类氢离子**(例如 He^+ , Li^{2+} ，它们都只有1个核外电子，分别对应 $Z = 2, 3$)，势能函数变为

$$V(\mathbf{x}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}|},$$

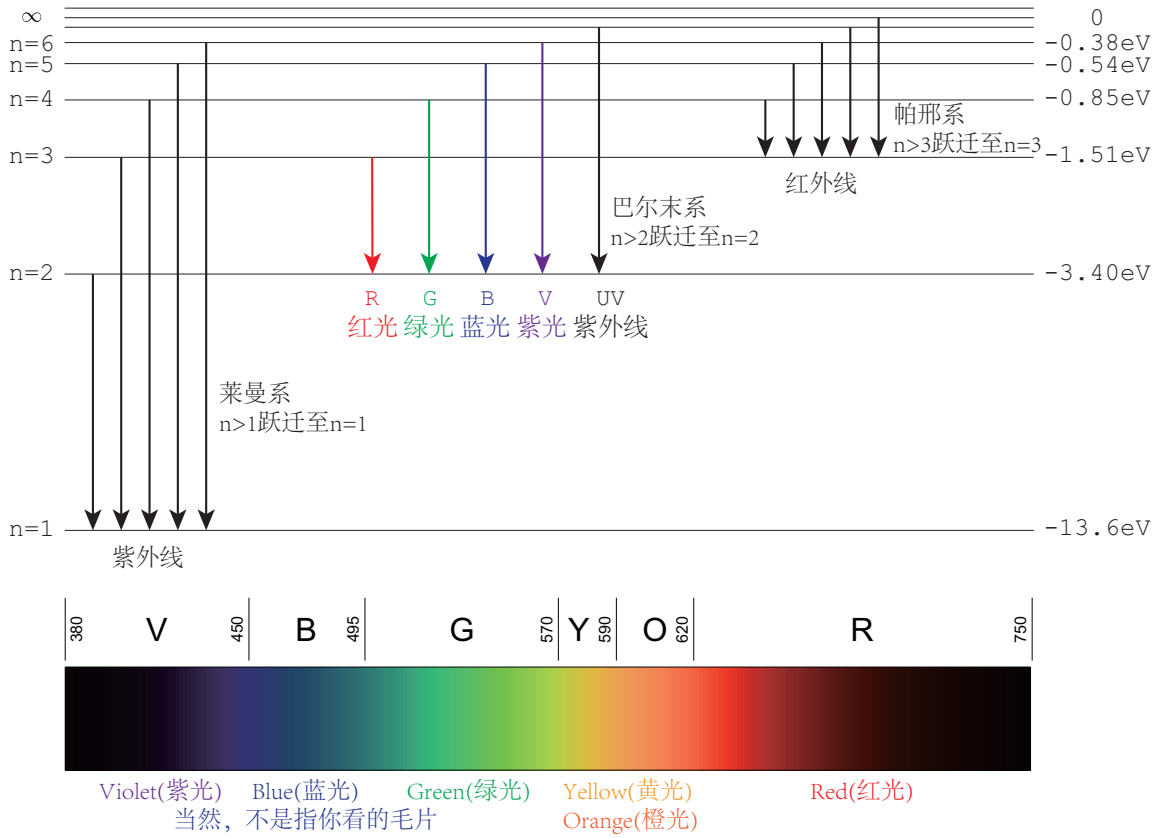


Figure 2.4: 氢原子光谱

此时哈密顿算子的本征值(能量)将变为

$$E_n = -\frac{Z^2 E_0}{n^2}.$$

类氢离子跃迁的原理与氢原子是类似的，无需赘述。因此，跃迁产生的光子的波长满足

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R \left(\frac{1}{\tilde{n}^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (2.21)$$

其中 $R = E_0/hc = 1.10 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 是里德伯常数。

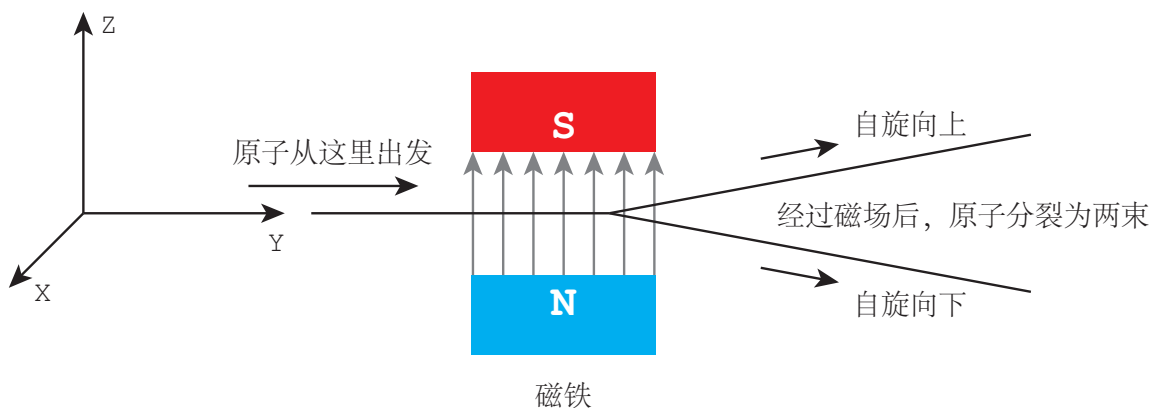


Figure 3.1: Stern-Gerlach实验

3 自旋

3.1 定义

如Figure 3.1所示，Stern-Gerlach让银原子经过强磁场，发现银原子刚好分成两束，他们根据这个实验提出了自旋这一概念。定义自旋算子 S_1, S_2, S_3 ，它们之间的李括号为

$$\begin{aligned} [S_1, S_2] &= i\hbar S_3, \\ [S_2, S_3] &= i\hbar S_1, \\ [S_3, S_1] &= i\hbar S_2. \end{aligned} \tag{3.1}$$

很显然，也可以简记为

$$[S_i, S_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} S_k.$$

其中 S_3 的本征态只有2个，分别记为 $\chi_0(\mathfrak{3}), \chi_1(\mathfrak{3})$ (括号3代表它们是 S_3 的本征态)，它们是标准正交的，满足

$$\langle \chi_i(\mathfrak{3}), \chi_j(\mathfrak{3}) \rangle = \delta_{ij}.$$

其本征值为

$$\begin{aligned} S_3 \chi_0(\mathfrak{3}) &= \frac{\hbar}{2} \chi_0(\mathfrak{3}), \\ S_3 \chi_1(\mathfrak{3}) &= -\frac{\hbar}{2} \chi_1(\mathfrak{3}). \end{aligned} \tag{3.2}$$

因此, 根据(2.7)可得, 在 S_3 的本征态 $\chi_0(\mathbf{3}), \chi_1(\mathbf{3})$ 下, S_3 的矩阵表示为

$$\begin{aligned}(S_3)_{ij} &= \langle \chi_i(\mathbf{3}), S_3 \chi_j(\mathbf{3}) \rangle \\ &= \langle \chi_i(\mathbf{3}), \lambda_j \chi_j(\mathbf{3}) \rangle \\ &= \lambda_j \langle \chi_i(\mathbf{3}), \chi_j(\mathbf{3}) \rangle \\ &= \lambda_j \delta_{ij}.\end{aligned}$$

其中 $\lambda_0 = \hbar/2, \lambda_1 = -\hbar/2$ 。因此

$$S_3 \longleftrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

我们将 $\chi_0(\mathbf{3}), \chi_1(\mathbf{3})$ 用向量表示:

$$\begin{aligned}\chi_0(\mathbf{3}) &\longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \chi_1(\mathbf{3}) &\longleftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

S_1, S_2 的矩阵表示为(在这里不做展开, 它们满足(3.1)表达式)

$$\begin{aligned}S_1 &\longleftrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ S_2 &\longleftrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.\end{aligned} \quad (3.4)$$

因此

$$\begin{aligned}S_1 \chi_0(\mathbf{3}) &= \frac{\hbar}{2} \chi_1(\mathbf{3}), \\ S_1 \chi_1(\mathbf{3}) &= \frac{\hbar}{2} \chi_0(\mathbf{3}), \\ S_2 \chi_0(\mathbf{3}) &= \frac{i\hbar}{2} \chi_1(\mathbf{3}), \\ S_2 \chi_1(\mathbf{3}) &= -\frac{i\hbar}{2} \chi_0(\mathbf{3}).\end{aligned} \quad (3.5)$$

我们记

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \sigma_2 &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \\ \sigma_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.\end{aligned} \quad (3.6)$$

因此

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{\hbar}{2}\sigma_1, \\ S_2 &= \frac{\hbar}{2}\sigma_2, \\ S_3 &= \frac{\hbar}{2}\sigma_3. \end{aligned} \tag{3.7}$$

我们将以上3个矩阵称为**泡利矩阵**，泡利矩阵在群表示论中具有广泛的应用。

根据(3.1)与(3.7)可得

$$[\sigma_i, \sigma_j] = \sigma_i\sigma_j - \sigma_j\sigma_i = 2i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk}\sigma_k. \tag{3.8}$$

我们还可以得到(自行验证)

$$\begin{aligned} \{\sigma_i, \sigma_j\} &= \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 2\delta_{ij}I, \\ \sigma_1^2 &= \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = I. \end{aligned} \tag{3.9}$$

3.2 四元数

定义实数域 \mathbb{R} 上的4维向量空间 $\mathbb{H} = \mathbb{C} \times \mathbb{C}$ ，并定义双线性运算 $\mathbb{H} \times \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H}$ 为

$$(a, b)(c, d) = (ac - d\bar{b}, \bar{a}d + cb), \quad a, b, c, d \in \mathbb{C}.$$

可以得出，该运算并不是交换的，因此 \mathbb{H} 不是一个域。我们将向量空间 \mathbb{H} 中的元素称为**四元数**。对于任意四元数 $p = (a, b) \in \mathbb{H}$ ，定义 $p^* = (\bar{a}, -b)$ 。可以得出，对于任意四元数 p, q ，都具有

$$(pq)^* = q^*p^*,$$

定义

$$\begin{aligned} \mathbf{1} &= (1, 0), \\ \mathbf{i} &= (i, 0), \\ \mathbf{j} &= (0, 1), \\ \mathbf{k} &= (0, -i). \end{aligned}$$

显然，它们是 \mathbb{H} 上的一组基，换句话说，任意四元数都可以被表示为 $a\mathbf{1} + b\mathbf{i} + c\mathbf{j} + d\mathbf{k}$ ，其中 $a, b, c, d \in \mathbb{R}$ 。

根据计算可得

$$\begin{aligned}
 \mathbf{i}^2 = \mathbf{j}^2 = \mathbf{k}^2 &= -\mathbf{1}, \\
 \mathbf{1}q &= q\mathbf{1}, & \text{for all } q \in \mathbb{H}, \\
 \mathbf{i}j &= -\mathbf{j}i = \mathbf{k}, \\
 \mathbf{j}k &= -\mathbf{k}j = \mathbf{i}, \\
 \mathbf{k}i &= -\mathbf{i}k = \mathbf{j}, \\
 \mathbf{1}^* &= \mathbf{1}, \\
 \mathbf{i}^* &= -\mathbf{i}, \\
 \mathbf{j}^* &= -\mathbf{j}, \\
 \mathbf{k}^* &= -\mathbf{k}.
 \end{aligned}$$

其中 $\mathbf{i}^2 = (i, 0)(i, 0) = -(1, 0)$, $\mathbf{j}^2, \mathbf{k}^2$ 的计算原理类似。如果我们将形如 $x\mathbf{1}, x \in \mathbb{R}$ 的四元数视为实数 x , 那么对于任意四元数 p , 我们可以得出

$$p^*p \geq 0,$$

取等号当且仅当 $p = (0, 0)$ 。因此, 我们可以定义四元数 p 的范数为

$$|p| = \sqrt{p^*p}.$$

任意非零的四元数 p 都具有逆元 p^{-1} , 其取值为

$$p^{-1} = |p|^{-2}p^*,$$

可以得出

$$p^{-1}p = pp^{-1} = (1, 0).$$

因此, 四元数虽然不是一个域, 但是可以定义除法运算: 对于任意四元数 $a \neq (0, 0)$ 与 b , 有关四元数 x 的方程 $ax = b, xa = b$ 均有解。

对于泡利矩阵, 我们记

$$\begin{aligned}
 I &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \\
 X &= i\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \\
 Y &= i\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \\
 Z &= i\sigma_3 = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

而所有2阶矩阵的集合 $M(2, \mathbb{C})$ 是实数域 \mathbb{R} 上的8维向量空间，记

$$S = \text{span}(I, X, Y, Z) = \{aI + bX + cY + dZ : a, b, c, d \in \mathbb{R}\} \subseteq M(2, \mathbb{C})$$

为向量空间 $M(2, \mathbb{C})$ 的一个子空间。定义双线性运算 $S \times S \rightarrow S$ 为矩阵的乘积，根据计算可得

$$\begin{aligned} X^2 &= Y^2 = Z^2 = -I, \\ IA &= AI, & \text{for all } A \in S, \\ XY &= -YX = Z, \\ YZ &= -ZY = X, \\ ZX &= -XZ = Y, \\ I^\dagger &= I, \\ X^\dagger &= -X, \\ Y^\dagger &= -Y, \\ Z^\dagger &= -Z. \end{aligned}$$

很显然，泡利矩阵与四元数有着千丝万缕的联系。但是由于篇幅有限，关于泡利矩阵的更多性质，本文也不做展开了。

3.3 自旋波函数

任意自旋波函数都可以被表示为 $\chi_0(\mathfrak{z}), \chi_1(\mathfrak{z})$ 的非零线性组合 $\Psi = c_0\chi_0(\mathfrak{z}) + c_1\chi_1(\mathfrak{z})$ 。我们可以将它表示为向量

$$c_0\chi_0(\mathfrak{z}) + c_1\chi_1(\mathfrak{z}) \longleftrightarrow \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

而波函数是归一化的，因此

$$|c_0|^2 + |c_1|^2 = 1. \quad (3.11)$$

因此，如果已知线性算子 A 的矩阵表示

$$\begin{pmatrix} A_{00} & A_{01} \\ A_{10} & A_{11} \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

其中 $A_{ij} = \langle \chi_i(\mathfrak{z}), A\chi_j(\mathfrak{z}) \rangle$ 。记它的本征态为 $\Psi = c_0\chi_0(\mathfrak{z}) + c_1\chi_1(\mathfrak{z})$ ，对应的本征值为 λ ，那么

$$\begin{pmatrix} A_{00} & A_{01} \\ A_{10} & A_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

因此，在自旋体系下，我们可以很容易地求出任意线性算子 A 的本征态与对应的本征值！

我们以 S_1 为例, 那么

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix},$$

该方程具有2个解(线性无关的意义下), 分别为

$$\begin{aligned} c_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & c_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & \lambda &= \frac{\hbar}{2}, \\ c_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & c_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}}, & \lambda &= -\frac{\hbar}{2}. \end{aligned}$$

因此, S_1 具有2个本征态, 分别记为

$$\begin{aligned} \chi_0(1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_0(3) + \chi_1(3)), \\ \chi_1(1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_0(3) - \chi_1(3)), \end{aligned}$$

对应的本征值分别为

$$\begin{aligned} S_1 \chi_0(1) &= \frac{\hbar}{2} \chi_0(1), \\ S_1 \chi_1(1) &= -\frac{\hbar}{2} \chi_1(1). \end{aligned}$$

以 S_2 为例, 那么

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix},$$

该方程同样具有2个解(线性无关的意义下), 分别为

$$\begin{aligned} c_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & c_1 &= \frac{i}{\sqrt{2}}, & \lambda &= \frac{\hbar}{2}, \\ c_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & c_1 &= -\frac{i}{\sqrt{2}}, & \lambda &= -\frac{\hbar}{2}. \end{aligned}$$

因此, S_2 同样具有2个本征态, 分别记为

$$\begin{aligned} \chi_0(2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_0(3) + i\chi_1(3)), \\ \chi_1(2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_0(3) - i\chi_1(3)), \end{aligned}$$

对应的本征值分别为

$$\begin{aligned} S_2 \chi_0(2) &= \frac{\hbar}{2} \chi_0(2), \\ S_2 \chi_1(2) &= -\frac{\hbar}{2} \chi_1(2). \end{aligned}$$

根据(3.10), 通过向量表示, 可得

$$\begin{aligned}
 \chi_0(1) &\longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \\
 \chi_1(1) &\longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \\
 \chi_0(2) &\longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}, \\
 \chi_1(2) &\longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}, \\
 \chi_0(3) &\longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\
 \chi_1(3) &\longleftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

容易得出, 对于任意 $u \in \{1, 2, 3\}$ 与 $i, j \in \{0, 1\}$, 都具有

$$\chi_i(u) \cdot \chi_j(u) = \chi_i(u)^\dagger \chi_j(u) = \delta_{ij}.$$

(注意, 复空间上的内积是 $v_i^\dagger v_j$, 而不是 $v_i^T v_j$. 其中 \dagger 代表共轭转置, 相当于将矩阵或向量进行转置之后, 再取所有元素的共轭复数。)

定义自旋平方算子 S^2 为

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2, \tag{3.15}$$

根据(3.3)与(3.4)可得

$$S^2 \longleftrightarrow \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{3.16}$$

因此

$$S^2 = \frac{3\hbar^2}{4} I,$$

对于任意 $u \in \{1, 2, 3\}$ 与 $i \in \{0, 1\}$, 都具有

$$S^2 \chi_i(u) = \frac{3\hbar^2}{4} \chi_i(u). \tag{3.17}$$

3.4 自旋动力学

在矩阵表示下, 薛定谔方程为

$$H \begin{pmatrix} c_0(t) \\ c_1(t) \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_0(t) \\ \dot{c}_1(t) \end{pmatrix}.$$

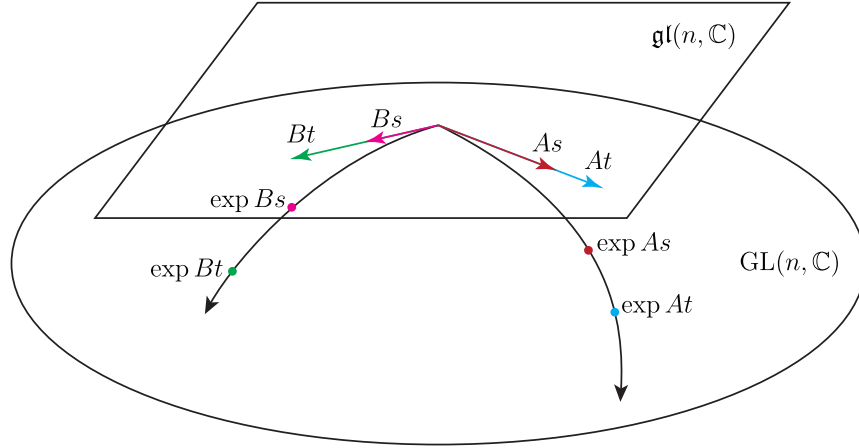


Figure 3.2: 矩阵的指数

记初始时刻的波函数向量表示为

$$\begin{pmatrix} c_0(0) \\ c_1(0) \end{pmatrix},$$

因此

$$\begin{pmatrix} c_0(t) \\ c_1(t) \end{pmatrix} = \exp\left(-\frac{iH}{\hbar}t\right) \begin{pmatrix} c_0(0) \\ c_1(0) \end{pmatrix}, \quad (3.18)$$

其中

$$\exp : \mathfrak{gl}(n, \mathbb{C}) \rightarrow \mathrm{GL}(n, \mathbb{C}), A \mapsto \sum_{k=0}^{\infty} \frac{A^k}{k!}.$$

$\mathfrak{gl}(n, \mathbb{C})$ 是所有 n 阶矩阵的集合，它是实数域 \mathbb{R} 上的 $2n^2$ 维向量空间； $\mathrm{GL}(n, \mathbb{C})$ 是所有 n 阶可逆矩阵的集合，它是一个群。根据Weierstrass M 判别法可得，该级数在任意有界闭集 $\Omega \subseteq \mathfrak{gl}(n, \mathbb{C})$ 上都是一致收敛的。

该映射满足以下关系：

$$\begin{aligned} \left. \frac{d}{dt} \right|_{t=0} \exp At &= A, & A \in \mathfrak{gl}(n, \mathbb{C}), t \in \mathbb{R}, \\ \exp A(s+t) &= \exp As \exp At, & A \in \mathfrak{gl}(n, \mathbb{C}), s, t \in \mathbb{R}, \\ (\exp A)^{-1} &= \exp(-A), & A \in \mathfrak{gl}(n, \mathbb{C}), \\ (\exp A)^n &= \exp(nA), & A \in \mathfrak{gl}(n, \mathbb{C}), n \in \mathbb{Z}. \end{aligned}$$

如Figure 3.2所示。

一般情况下， A 的本征态形成向量空间 \mathbb{C}^n 的一组基，在欧几里得内积下，我们可以利用Gram-Schmidt算法将它的本征态变换为标准正交基。记 A 的本征值为 $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ ，本征态

为 $v_1 = (v_1^1, \dots, v_1^n)^T, \dots, v_n = (v_n^1, \dots, v_n^n)^T$, 并且满足 $v_i \cdot v_j = \sum_{k=1}^n \overline{v_i^k} v_j^k = \delta_{ij}$ (注意, 复空间上的内积是 $v_i^\dagger v_j$, 而不是 $v_i^T v_j$)。因此, 对于任意 $i \in \{1, \dots, n\}$, 都具有

$$A \begin{pmatrix} v_i^1 \\ v_i^2 \\ \vdots \\ v_i^n \end{pmatrix} = \lambda_i \begin{pmatrix} v_i^1 \\ v_i^2 \\ \vdots \\ v_i^n \end{pmatrix}.$$

这等价于

$$A \begin{pmatrix} v_1^1 & v_2^1 & \cdots & v_n^1 \\ v_1^2 & v_2^2 & \cdots & v_n^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_1^n & v_2^n & \cdots & v_n^n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1^1 & v_2^1 & \cdots & v_n^1 \\ v_1^2 & v_2^2 & \cdots & v_n^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_1^n & v_2^n & \cdots & v_n^n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_n \end{pmatrix}.$$

因此

$$A = V \Lambda V^{-1},$$

其中

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_n \end{pmatrix}, \quad V = \begin{pmatrix} v_1^1 & v_2^1 & \cdots & v_n^1 \\ v_1^2 & v_2^2 & \cdots & v_n^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_1^n & v_2^n & \cdots & v_n^n \end{pmatrix}.$$

很显然 V 是酉矩阵, 因此 $V^{-1} = V^\dagger$ 。那么

$$\begin{aligned}
\exp A &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{A^k}{k!} \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{V \Lambda^k V^{-1}}{k!} \\
&= V \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Lambda^k}{k!} \right) V^{-1} \\
&= V \begin{pmatrix} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda_1^k}{k!} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda_2^k}{k!} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda_n^k}{k!} \end{pmatrix} V^{-1} \\
&= V \begin{pmatrix} e^{\lambda_1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & e^{\lambda_n} \end{pmatrix} V^{-1} \\
&= V \begin{pmatrix} e^{\lambda_1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & e^{\lambda_n} \end{pmatrix} V^\dagger \\
&= \begin{pmatrix} v_1^1 & v_1^2 & \cdots & v_1^n \\ v_2^1 & v_2^2 & \cdots & v_2^n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_n^1 & v_n^2 & \cdots & v_n^n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\lambda_1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & e^{\lambda_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overline{v_1^1} & \overline{v_1^2} & \cdots & \overline{v_1^n} \\ \overline{v_2^1} & \overline{v_2^2} & \cdots & \overline{v_2^n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \overline{v_n^1} & \overline{v_n^2} & \cdots & \overline{v_n^n} \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

回到(3.18), 哈密顿算子的本征值代表粒子的能量, 记其本征值为 E_0, E_1 , 本征态为 $\Psi_0 = (\Psi_0^0, \Psi_0^1)^T, \Psi_1 = (\Psi_1^0, \Psi_1^1)^T$, 并且满足 $\Psi_i \cdot \Psi_j = \overline{\Psi_i^0} \Psi_j^0 + \overline{\Psi_i^1} \Psi_j^1 = \delta_{ij}$, 因此

$$\exp \left(-\frac{iH}{\hbar} t \right) = \begin{pmatrix} \Psi_0^0 & \Psi_1^0 \\ \Psi_0^1 & \Psi_1^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-iE_0 t/\hbar} & 0 \\ 0 & e^{-iE_1 t/\hbar} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overline{\Psi_0^0} & \overline{\Psi_1^0} \\ \overline{\Psi_0^1} & \overline{\Psi_1^1} \end{pmatrix}.$$

因此

$$\begin{pmatrix} c_0(t) \\ c_1(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi_0^0 & \Psi_1^0 \\ \Psi_0^1 & \Psi_1^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-iE_0 t/\hbar} & 0 \\ 0 & e^{-iE_1 t/\hbar} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overline{\Psi_0^0} & \overline{\Psi_1^0} \\ \overline{\Psi_0^1} & \overline{\Psi_1^1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0(0) \\ c_1(0) \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

3.5 两个粒子的自旋态

对于两个粒子A,B, 记它们的自旋算子分别为 $S_1^A, S_2^A, S_3^A; S_1^B, S_2^B, S_3^B$, 其矩阵表示分别为

$$\begin{aligned} S_1^A &\longleftrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, & S_2^A &\longleftrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, & S_3^A &\longleftrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \\ S_1^B &\longleftrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, & S_2^B &\longleftrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, & S_3^B &\longleftrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

以及 S_3^A, S_3^B 的本征态向量表示分别为

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle^A &\longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & |\downarrow\rangle^A &\longleftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ |\uparrow\rangle^B &\longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & |\downarrow\rangle^B &\longleftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

对应的本征值为

$$\begin{aligned} S_3^A |\uparrow\rangle^A &= \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle^A, \\ S_3^A |\downarrow\rangle^A &= -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle^A, \\ S_3^B |\uparrow\rangle^B &= \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle^B, \\ S_3^B |\downarrow\rangle^B &= -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle^B. \end{aligned}$$

定义Kronecker Product运算 $\otimes : M(m \times n, \mathbb{C}) \times M(p \times q, \mathbb{C}) \rightarrow M(mp \times nq, \mathbb{C})$ 为

$$\begin{aligned} &\begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{m1} & \cdots & A_{mn} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} B_{11} & \cdots & B_{1q} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ B_{p1} & \cdots & B_{pq} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} A_{11}B & \cdots & A_{1n}B \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{m1}B & \cdots & A_{mn}B \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} A_{11}B_{11} & \cdots & A_{11}B_{1q} & \cdots & A_{1n}B_{11} & \cdots & A_{1n}B_{1q} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \cdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{11}B_{p1} & \cdots & A_{11}B_{pq} & \cdots & A_{1n}B_{p1} & \cdots & A_{1n}B_{pq} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{m1}B_{11} & \cdots & A_{m1}B_{1q} & \cdots & A_{mn}B_{11} & \cdots & A_{mn}B_{1q} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \cdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{m1}B_{p1} & \cdots & A_{m1}B_{pq} & \cdots & A_{mn}B_{p1} & \cdots & A_{mn}B_{pq} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

两个粒子组成的自旋波函数可以表示为任意非零线性组合

$$\Psi = c_0 |\uparrow\uparrow\rangle + c_1 |\uparrow\downarrow\rangle + c_2 |\downarrow\uparrow\rangle + c_3 |\downarrow\downarrow\rangle,$$

其中

$$|\uparrow\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle^A \otimes |\uparrow\rangle^B \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$|\uparrow\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle^A \otimes |\downarrow\rangle^B \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$|\downarrow\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle^A \otimes |\uparrow\rangle^B \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$|\downarrow\downarrow\rangle = |\downarrow\rangle^A \otimes |\downarrow\rangle^B \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

因此， Ψ 可以被表示为向量

$$c_0 |\uparrow\uparrow\rangle + c_1 |\uparrow\downarrow\rangle + c_2 |\downarrow\uparrow\rangle + c_3 |\downarrow\downarrow\rangle \longleftrightarrow \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix},$$

其中 $|c_0|^2 + |c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 = 1$ 。

定义总自旋算子 $S_3(A, B)$ 与总自旋平方算子 $S^2(A, B)$ 为

$$S_3(A, B) = S_3^A \otimes I + I \otimes S_3^B,$$

$$S^2(A, B) = (S_1^A \otimes I + I \otimes S_1^B)^2 + (S_2^A \otimes I + I \otimes S_2^B)^2 + (S_3^A \otimes I + I \otimes S_3^B)^2.$$

其中

$$S_3^A \otimes I \longleftrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$I \otimes S_3^B \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

因此

$$S_3(A, B) \longleftrightarrow \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

同理可得

$$S_1^A \otimes I + I \otimes S_1^B \longleftrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$S_2^A \otimes I + I \otimes S_2^B \longleftrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i & -i & 0 \\ i & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & -i \\ 0 & i & i & 0 \end{pmatrix}.$$

因此

$$S^2(A, B) \longleftrightarrow \frac{\hbar^2}{4} \left(\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}^2 + \begin{pmatrix} 0 & -i & -i & 0 \\ i & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & -i \\ 0 & i & i & 0 \end{pmatrix}^2 + \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}^2 \right)$$

$$= \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}.$$

$S_3(A, B)$ 与 $S^2(A, B)$ 的本征态向量表示满足

$$\begin{aligned} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} &= \lambda \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}, \\ \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_0 \\ d_1 \\ d_2 \\ d_3 \end{pmatrix} &= \mu \begin{pmatrix} d_0 \\ d_1 \\ d_2 \\ d_3 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

定义

$$\begin{aligned} \chi_{1,1} = |\uparrow\uparrow\rangle &\longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \chi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) &\longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \chi_{1,-1} = |\downarrow\downarrow\rangle &\longleftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ \chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) &\longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{3.20}$$

可以发现，它们同时为 $S_3(A, B)$ 与 $S^2(A, B)$ 的本征态，并且是标准正交的。其本征值分别为

$$\begin{aligned} S_3(A, B)\chi_{1,1} &= \hbar\chi_{1,1}, \\ S_3(A, B)\chi_{1,0} &= 0, \\ S_3(A, B)\chi_{1,-1} &= -\hbar\chi_{1,-1}, \\ S_3(A, B)\chi_{0,0} &= 0, \\ S^2(A, B)\chi_{1,1} &= 2\hbar^2\chi_{1,1}, \\ S^2(A, B)\chi_{1,0} &= 2\hbar^2\chi_{1,0}, \\ S^2(A, B)\chi_{1,-1} &= 2\hbar^2\chi_{1,-1}, \\ S^2(A, B)\chi_{0,0} &= 0. \end{aligned} \tag{3.21}$$

可以得出, $\chi_{s,m}$ 的第一个下标 s , 对应 $S^2(A, B)$ 的本征值为 $s(s+1)\hbar^2$; 第二个下标 m , 对应 $S_3(A, B)$ 的本征值为 $m\hbar$ 。对于 $S^2(A, B)$, 由于前三者的本征值均为 $2\hbar^2$, 我们将前三者称为**三重态**。后者的本征值为0, 与前三者不同, 我们将后者称为**单态**。

$S^2(A, B), S_3(A, B)$ 本征值的物理意义是A,B粒子组成系统的总角动量平方与总角动量 z 分量。

3.6 氢原子的自旋-轨道耦合

如果不考虑氢原子核外电子的自旋, 那么氢原子波函数正是满足表达式(2.20)的 $\Psi_{n,l,m}$ 。但是, 如果考虑了氢原子核外电子的自旋, 那么波函数将会发生些微的改变, 把这一现象称为**自旋-轨道耦合**。我们将在这一小节将对其进行简要的分析。

根据玻尔模型, 氢原子的核外电子绕着氢原子核公转。我们可以将核外电子类比为地球, 氢原子核类比为太阳, (2.14)定义的角动量算子 L_1, L_2, L_3 描述了氢原子核外电子公转的角动量各方向的分量, (3.3)与(3.4)定义的自旋算子 S_1, S_2, S_3 描述了氢原子核外电子自旋角动量各方向的分量。

定义总角动量算子 J_3 与总角动量平方算子 J^2 为

$$\begin{aligned} J_3 &= L_3 \otimes I + I \otimes S_3, \\ J^2 &= (L_1 \otimes I + I \otimes S_1)^2 + (L_2 \otimes I + I \otimes S_2)^2 + (L_3 \otimes I + I \otimes S_3)^2. \end{aligned}$$

利用 $(A \otimes B)(C \otimes D) = (AC) \otimes (BD)$, 我们可以将 J^2 进行化简:

$$\begin{aligned} J^2 &= \sum_{i=1}^3 (L_i \otimes I + I \otimes S_i)^2 \\ &= \sum_{i=1}^3 (L_i \otimes I)^2 + (L_i \otimes I)(I \otimes S_i) + (I \otimes S_i)(L_i \otimes I) + (I \otimes S_i)^2 \\ &= \sum_{i=1}^3 L_i^2 \otimes I + 2L_i \otimes S_i + I \otimes S_i^2 \\ &= L^2 \otimes I + I \otimes S^2 + 2 \sum_{i=1}^3 L_i \otimes S_i, \end{aligned} \tag{3.22}$$

其中 $L^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2, S^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$ 。

定义

$$\begin{aligned} |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0 &= \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(\sqrt{l+m+1} \Psi_{n,l,m} \otimes \chi_0(3) + \sqrt{l-m} \Psi_{n,l,m+1} \otimes \chi_1(3) \right), \\ |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1 &= \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(-\sqrt{l-m} \Psi_{n,l,m} \otimes \chi_0(3) + \sqrt{l+m+1} \Psi_{n,l,m+1} \otimes \chi_1(3) \right), \end{aligned}$$

根据(2.20),(3.2)可得

$$\begin{aligned}
& (L_3 \otimes I) |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0 \\
&= \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(\sqrt{l+m+1} (L_3 \Psi_{n,l,m}) \otimes (I \chi_0(\mathbf{3})) + \sqrt{l-m} (L_3 \Psi_{n,l,m+1}) \otimes (I \chi_1(\mathbf{3})) \right) \\
&= \frac{m\hbar}{\sqrt{2l+1}} \sqrt{l+m+1} \Psi_{n,l,m} \otimes \chi_0(\mathbf{3}) + \frac{(m+1)\hbar}{\sqrt{2l+1}} \sqrt{l-m} \Psi_{n,l,m+1} \otimes \chi_1(\mathbf{3}), \\
& (I \otimes S_3) |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0 \\
&= \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(\sqrt{l+m+1} (I \Psi_{n,l,m}) \otimes (S_3 \chi_0(\mathbf{3})) + \sqrt{l-m} (I \Psi_{n,l,m+1}) \otimes (S_3 \chi_1(\mathbf{3})) \right) \\
&= \frac{\hbar}{2\sqrt{2l+1}} \left(\sqrt{l+m+1} \Psi_{n,l,m} \otimes \chi_0(\mathbf{3}) - \sqrt{l-m} \Psi_{n,l,m+1} \otimes \chi_1(\mathbf{3}) \right),
\end{aligned}$$

因此

$$J_3 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0 = \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0.$$

同理可得

$$J_3 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1 = \left(m - \frac{1}{2}\right) \hbar |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1.$$

对于 J^2 , 直接计算非常麻烦, 我们先引入两个线性算子

$$\begin{aligned}
L_+ &= L_1 + iL_2, \\
L_- &= L_1 - iL_2,
\end{aligned}$$

可以得出(在这里不做展开), 并结合(2.19)辅助理解, 当 $-l+1 \leq m \leq l-1$ 时,

$$\begin{aligned}
L_+ \Psi_{n,l,m} &= \hbar \sqrt{(l+m+1)(l-m)} \Psi_{n,l,m+1}, \\
L_- \Psi_{n,l,m} &= \hbar \sqrt{(l-m+1)(l+m)} \Psi_{n,l,m-1},
\end{aligned}$$

当 $m=l$ 时,

$$L_+ \Psi_{n,l,m} = 0,$$

当 $m=-l$ 时,

$$L_- \Psi_{n,l,m} = 0.$$

因此, 当 $-l+1 \leq m \leq l-1$ 时,

$$\begin{aligned}
L_1 \Psi_{n,l,m} &= \frac{1}{2}(L_+ + L_-) \Psi_{n,l,m} \\
&= \frac{\hbar}{2}(\sqrt{(l+m+1)(l-m)} \Psi_{n,l,m+1} + \sqrt{(l-m+1)(l+m)} \Psi_{n,l,m-1}), \\
L_2 \Psi_{n,l,m} &= -\frac{i}{2}(L_+ - L_-) \Psi_{n,l,m} \\
&= -\frac{i\hbar}{2}(\sqrt{(l+m+1)(l-m)} \Psi_{n,l,m+1} - \sqrt{(l-m+1)(l+m)} \Psi_{n,l,m-1}),
\end{aligned} \tag{3.23}$$

当 $m = \pm l$ 时, 仅需令对应的项为0即可, 但是与本文无关, 在此不做展开。

根据(2.20),(3.2),(3.5),(3.17)与(3.23)可得(仅分析 $-l+1 \leq m \leq l-2$ 的情况, $m = \pm l$ 或 $m = l-1$ 的情况类似, 不做展开),

$$\begin{aligned}
&(L^2 \otimes I) |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0 \\
&= \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(\sqrt{l+m+1} (L^2 \Psi_{n,l,m}) \otimes (I \chi_0(3)) + \sqrt{l-m} (L^2 \Psi_{n,l,m+1}) \otimes (I \chi_1(3)) \right) \\
&= \frac{l(l+1)\hbar^2}{\sqrt{2l+1}} \left(\sqrt{l+m+1} \Psi_{n,l,m} \otimes \chi_0(3) + \sqrt{l-m} \Psi_{n,l,m+1} \otimes \chi_1(3) \right) \\
&= l(l+1)\hbar^2 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0, \\
&(L^2 \otimes I) |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1 \\
&= \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(-\sqrt{l-m} (L^2 \Psi_{n,l,m}) \otimes (I \chi_0(3)) + \sqrt{l+m+1} (L^2 \Psi_{n,l,m+1}) \otimes (I \chi_1(3)) \right) \\
&= \frac{l(l+1)\hbar^2}{\sqrt{2l+1}} \left(-\sqrt{l-m} \Psi_{n,l,m} \otimes \chi_0(3) + \sqrt{l+m+1} \Psi_{n,l,m+1} \otimes \chi_1(3) \right) \\
&= l(l+1)\hbar^2 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1,
\end{aligned}$$

类似的, 经过复杂的计算, 我们可以得到

$$\begin{aligned}
(I \otimes S^2) |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0 &= \frac{3\hbar^2}{4} |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0, \\
(I \otimes S^2) |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1 &= \frac{3\hbar^2}{4} |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1, \\
(L_1 \otimes S_1 + L_2 \otimes S_2 + L_3 \otimes S_3) |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0 &= \frac{l\hbar^2}{2} |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0, \\
(L_1 \otimes S_1 + L_2 \otimes S_2 + L_3 \otimes S_3) |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1 &= -\frac{(l+1)\hbar^2}{2} |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1,
\end{aligned}$$

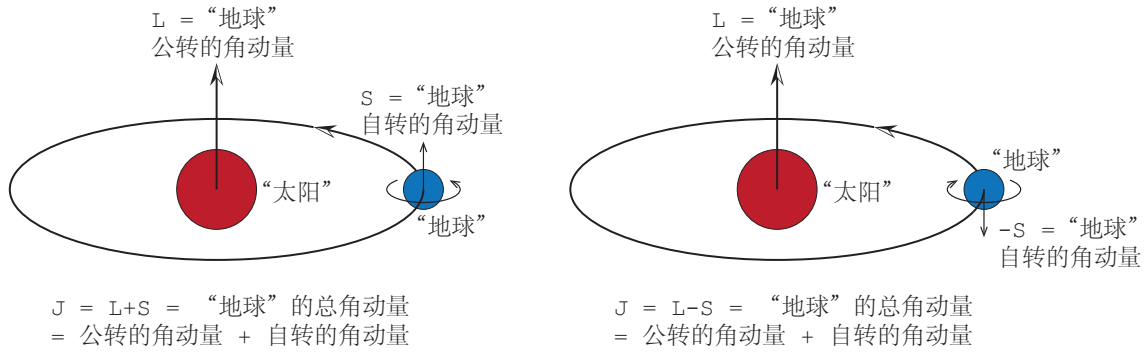


Figure 3.3: 总角动量

因此，根据(3.22)可得

$$J^2 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0 = \left(l + \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{3}{2}\right) \hbar^2 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0,$$

$$J^2 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1 = \left(l - \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{1}{2}\right) \hbar^2 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1.$$

综上所述

$$J_3 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0 = \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0,$$

$$J_3 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1 = \left(m - \frac{1}{2}\right) \hbar |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1,$$

$$J^2 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0 = \left(l + \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{3}{2}\right) \hbar^2 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_0,$$

$$J^2 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1 = \left(l - \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{1}{2}\right) \hbar^2 |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1.$$

因此， $|l, m, \frac{1}{2}\rangle_0, |l, m, \frac{1}{2}\rangle_1$ 同时为 J_3, J^2 的本征态，我们可以将 $|l, m, \frac{1}{2}\rangle_0$ 理解为“地球”的自转方向与公转方向相同，将 $|l, m, \frac{1}{2}\rangle_1$ 理解为“地球”的自转方向与公转方向相反，如Figure 3.3所示。

根据该表达式，可以得出， $|l, m, \frac{1}{2}\rangle_0$ 对应总角动量 z 方向分量为 $(m + \frac{1}{2}) \hbar$ ，总角动量平方为 $(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) \hbar^2$ ； $|l, m, \frac{1}{2}\rangle_1$ 对应总角动量 z 方向分量为 $(m - \frac{1}{2}) \hbar$ ，总角动量平方为 $(l - \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2}) \hbar^2$ 。

3.7 氮原子的自旋-轨道耦合

氮原子具有2个核外电子，分析其自旋-轨道耦合，原理上与氢原子是类似的，但是计算极其复杂，在此不做展开，直接记忆结论即可。

首先引入一个概念, 在结构化学中, 我们经常遇到s, p, d, f这些符号, 这些符号表明的是电子的角动量, 正如(2.19)所示:

$$\begin{aligned} s &\iff l = 0, \\ p &\iff l = 1, \\ d &\iff l = 2, \\ f &\iff l = 3. \end{aligned} \tag{3.24}$$

当2个电子的角动量分别为 l_1, l_2 , 原子的角动量可能的取值为

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|, \tag{3.25}$$

原子的自旋可能的取值为

$$S = 0, 1. \tag{3.26}$$

选取固定的 L, S , 原子的总角动量可能的取值为

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|. \tag{3.27}$$

选取固定的 J , 内积 $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ 的取值为

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)) \hbar^2. \tag{3.28}$$

在原子光谱分析中, 将参数分别为 L, S, J 的原子置入 z 方向的磁场后, 原子会往外发射光谱, 总共有 $2J + 1$ 条谱线。定义

$$m_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J,$$

它具有 $2J + 1$ 个离散的取值, 对应光谱的谱线数量。**朗德因子**定义为

$$g = 1 + \frac{J(J + 1) - L(L + 1) + S(S + 1)}{2J(J + 1)}, \tag{3.29}$$

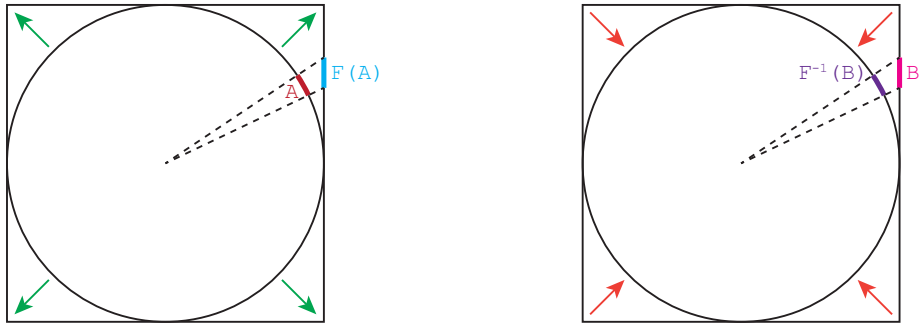
实验测量得到的原子磁矩值为

$$\mu_J = -m_J g \mu_B = J g \mu_B, (J - 1) g \mu_B, \dots, (-J + 1) g \mu_B, -J g \mu_B, \tag{3.30}$$

其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}$ 是**玻尔磁子**。通常, 我们会用下列符号表示原子的参数:

$${}^{2S+1}L_J, \tag{3.31}$$

其中, 左上标与右下标用数字表示, 中间部分用字母表示: $L = 0, 1, 2, 3$ 分别对应字母S, P, D, F。例如, $L = 2, S = 1, J = 3, 2, 1$ 分别对应符号为 ${}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1$ 。



映射 F : 圆形 \rightarrow 正方形

逆映射 F^{-1} : 正方形 \rightarrow 圆形

Figure 4.1: 圆与正方形同胚

4 量子信息

4.1 量子比特的定义

量子比特是量子信息的计量单位。与自旋波函数类似，任意量子比特都可以被表示为 $|0\rangle, |1\rangle$ (利用狄拉克符号) 的非零线性组合 $|\Psi\rangle = c_0 |0\rangle + c_1 |1\rangle$ ，其中 $|0\rangle, |1\rangle$ 是自旋算子 S_3 的本征态，分别对应 $\chi_0(3), \chi_1(3)$ 。我们可以将 $|\Psi\rangle = c_0 |0\rangle + c_1 |1\rangle$ 表示为向量

$$c_0 |0\rangle + c_1 |1\rangle \longleftrightarrow \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}.$$

根据归一化可得

$$|c_0|^2 + |c_1|^2 = 1.$$

根据(1.2)可得，一个量子比特与一个非零常数 $\lambda \in \mathbb{C}$ 相乘，所表述的量子信息是不变的。

根据这个思路，我们可以引入**复射影空间**的概念：对于去除原点的 $n + 1$ 维复空间 $\mathbb{C}^{n+1} \setminus \{0\}$ ，定义等价关系 \sim ：对于任意非零常数 $\lambda \in \mathbb{C}$ ，都具有 $v \sim \lambda v$ ，其中 $v \in \mathbb{C}^{n+1} \setminus \{0\}$ 。

复射影空间 $\mathbb{C}\mathbb{P}^n$ 定义为商集 $(\mathbb{C}^{n+1} \setminus \{0\}) / \sim$ ：我们将 $\mathbb{C}^{n+1} \setminus \{0\}$ 上的任意元素都用 $n + 1$ 个不全为 0 的复数 (z_1, \dots, z_{n+1}) 表示，它对应复射影空间 $\mathbb{C}\mathbb{P}^n$ 上的等价类，记为 $[z_1, \dots, z_{n+1}]$ 。根据等价关系的定义，对于任意非零常数 λ ，都具有

$$[z_1, \dots, z_{n+1}] = [\lambda z_1, \dots, \lambda z_{n+1}].$$

根据以上信息，量子比特能够表示信息的集合是 $\mathbb{C}\mathbb{P}^1$ 。

关于复射影空间 $\mathbb{C}\mathbb{P}^n$ ，它在代数几何理论中具有广泛的应用。对于次数为 $d > 0$ 的齐次多项式(每项的次数均为 d ，例如 $x^2y - 2xyz + 3z^3$ ，此时次数 $d = 3$ ； $x^3 - y^2 + z$ 就不是齐次

多项式，因为第1项次数为3，第2项次数为2，第3项次数为1) $F(z_1, \dots, z_{n+1})$ ，给定任意非零常数 λ ，可以得出

$$F(\lambda z_1, \dots, \lambda z_{n+1}) = \lambda^d F(z_1, \dots, z_{n+1}),$$

因此， $F(\lambda z_1, \dots, \lambda z_{n+1}) = 0$ 当且仅当 $F(z_1, \dots, z_{n+1}) = 0$ 。而 $[z_1, \dots, z_{n+1}]$ 与 $[\lambda z_1, \dots, \lambda z_{n+1}]$ 是复射影空间 $\mathbb{C}\mathbb{P}^n$ 上相同的两点，因此，我们可以在 $\mathbb{C}\mathbb{P}^n$ 上分析齐次多项式的零点。

当 $n = 2$ 时，零点的集合称为**代数曲线**。

我们还需要引入拓扑学中至关重要的概念，由于篇幅有限，本文无法对其进行严格的解释。给定非空集合 U, V (严格来说是“拓扑空间”)与映射 $F : U \rightarrow V$ ，对于 U 上任意一点 x ，如果我们总是能找到包含 x 的“很小”的连通子集 $A \subseteq U$ ，使得 $F(A) \subseteq V$ 同样也是“很小”的连通子集，那么我们称映射 F 是**连续的**：正如微积分课程中，对于连续函数 $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ ，我们总能找到“很小”的区间 $(x_0 - \delta, x_0 + \delta)$ ，使得 $f(x_0 - \delta, x_0 + \delta)$ 包含于“很小”的区间 $(f(x_0) - \epsilon, f(x_0) + \epsilon)$ 。如果映射 F 不仅是连续的，而且具有连续的逆映射 $F^{-1} : V \rightarrow U$ ，那我们称映射 F 是**同胚映射**，集合 U 与 V 是**同胚的**。因为2个连续映射的复合映射还是连续映射，所以同胚具有传递性：如果集合 U 与 V 是同胚的，对应同胚映射为 $F : U \rightarrow V$ ；集合 V 与 W 也是同胚的，对应同胚映射为 $G : V \rightarrow W$ ，那么集合 U 与 W 是同胚的，对应同胚映射为 $G \circ F : U \rightarrow W$ ，此时逆映射为 $F^{-1} \circ G^{-1} : W \rightarrow U$ 。

我们给出一个具体实例。如Figure 4.1所示，我们将一个圆往外拉伸成正方形，这个拉伸的过程就是一个映射，记其为 F 。对于圆上任意一点，我们都可以选取“很小”的子集 A ，使得 $F(A)$ 也是“很小”的子集。 F 存在连续的逆映射 F^{-1} ，因为我们同样可以将正方形压缩成圆形，并且，对于正方形上任意一点，我们同样可以选取“很小”的子集 B ，使得 $F^{-1}(B)$ 也是“很小”的子集。因此，圆与正方形是同胚的。

据此，我们可以引出以下定理：

Theorem 4.1. $\mathbb{C}\mathbb{P}^1$ 与单位球面 $S^2 = \{(x, y, z) : x, y, z \in \mathbb{R}, x^2 + y^2 + z^2 = 1\}$ 同胚。

Proof. 记 $[z_1, z_2]$ 为 $\mathbb{C}\mathbb{P}^1$ 上的任意元素，其中 $(z_1, z_2) \neq (0, 0)$ 。

(A) 当 $z_1 \neq 0$ 时，记集合 $U = \{[z_1, z_2] : z_1 \neq 0\} \subseteq \mathbb{C}\mathbb{P}^1$ 。令 $w = z_2/z_1$ ，因此 $[z_1, z_2] = [1, w]$ ，此时 w 可以是任意复数。因此

$$F : U \rightarrow \mathbb{R}^2, [z_1, z_2] = [1, w] \mapsto (\operatorname{Re}(w), \operatorname{Im}(w))$$

是同胚映射，相当于，任意复数 $x + iy$ 都与2个实数 (x, y) 一一对应。其逆映射为

$$F^{-1} : \mathbb{R}^2 \rightarrow U, (x, y) \mapsto [1, x + iy].$$

如Figure 4.2所示，对于 \mathbb{R}^2 上的任意一点 A ，构建经过 A 与“北极” N 的直线，那么该直线与球面会有一个交点 $P(A)$ 。记对应的映射为

$$G : \mathbb{R}^2 \rightarrow S^2 \setminus N, (u, v) \mapsto \frac{(2u, 2v, u^2 + v^2 - 1)}{u^2 + v^2 + 1},$$

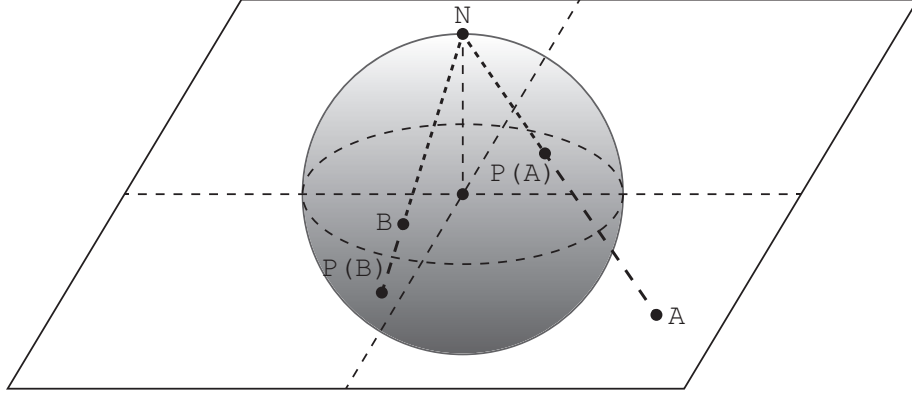


Figure 4.2: G 是同胚映射

它将 A 映射到对应的 $P(A)$ 。因为它具有连续的逆映射

$$G^{-1} : \mathbb{S}^2 \setminus N \rightarrow \mathbb{R}^2, (x, y, z) \mapsto \left(\frac{x}{1-z}, \frac{y}{1-z} \right),$$

所以 G 是同胚映射。根据同胚的传递性可得,

$$H = G \circ F : U \rightarrow \mathbb{S}^2 \setminus N, [z_1, z_2] \mapsto \frac{(2\operatorname{Re}(z_2/z_1), 2\operatorname{Im}(z_2/z_1), |z_2/z_1|^2 - 1)}{|z_2/z_1|^2 + 1} \quad (4.1)$$

是同胚映射, 其逆映射为

$$H^{-1} = F^{-1} \circ G^{-1} : \mathbb{S}^2 \setminus N \rightarrow U, (x, y, z) \mapsto \left[1, \frac{x + iy}{1-z} \right]. \quad (4.2)$$

(B) 当 $z_1 = 0, z_2 \neq 0$ 时, 记集合 $V = \{[z_1, z_2] : z_1 = 0, z_2 \neq 0\} \subseteq \mathbb{C}\mathbb{P}^1$ 。此时 $[z_1, z_2] = [0, 1]$, 因此, 集合 V 只有一个元素 $[0, 1]$ 。

容易得出 $U \cap V = \emptyset, U \cup V = \mathbb{C}\mathbb{P}^1$, 定义映射 $D : \mathbb{C}\mathbb{P}^1 \rightarrow \mathbb{S}^2$,

$$D(x) = \begin{cases} H(x), & x \in U, \\ N, & x \in V. \end{cases} \quad (4.3)$$

D 是一一映射, 因此具有逆映射。我们需要证明 D 是同胚映射, 即映射 D 与映射 D^{-1} 均为连续映射。

(1) 首先证明 $D : \mathbb{C}\mathbb{P}^1 \rightarrow \mathbb{S}^2$ 是连续映射。根据(4.1)与同胚的定义可得, $D|_U$ 是连续映射, 所以我们只需选取包含 $[0, 1] \in V$ 的“很小”的子集

$$\Omega = \{[z, 1] : |z| < \epsilon\} \subseteq \mathbb{C}\mathbb{P}^1,$$

其中 ϵ 是任意小的正数。根据(4.1)，并进行化简可得，

$$D(\Omega \setminus [0, 1]) = \left\{ \frac{(2\operatorname{Re}(z), -2\operatorname{Im}(z), 1 - |z|^2)}{1 + |z|^2} : 0 < |z| < \epsilon \right\},$$

$$D([0, 1]) = N = (0, 0, 1),$$

因此

$$D(\Omega) = D(\Omega \setminus [0, 1]) \cup D([0, 1]) = \left\{ \frac{(2\operatorname{Re}(z), -2\operatorname{Im}(z), 1 - |z|^2)}{1 + |z|^2} : |z| < \epsilon \right\},$$

该集合是包含 \mathbb{S}^2 的北极 N 的“很小”的子集。

- (2) 其次证明 $D^{-1} : \mathbb{S}^2 \rightarrow \mathbb{CP}^1$ 是连续映射。根据(4.1)与同胚的定义可得， $D^{-1}|_{\mathbb{S}^2 \setminus N}$ 是连续映射，所以我们只需选取包含 $N \in \mathbb{S}^2$ 的“很小”的子集

$$\Gamma = \left\{ (x, y, \sqrt{1 - x^2 - y^2}) : x^2 + y^2 < \min(\epsilon, 1) \right\} \subseteq \mathbb{S}^2,$$

其中 ϵ 是任意小的正数。根据(4.2)，并进行化简可得，

$$D^{-1}(\Gamma \setminus N) = \left\{ \left[\frac{x - iy}{1 + \sqrt{1 - x^2 - y^2}}, 1 \right] : 0 < x^2 + y^2 < \min(\epsilon, 1) \right\},$$

$$D^{-1}(N) = [0, 1],$$

因此

$$D^{-1}(\Gamma) = D^{-1}(\Gamma \setminus N) \cup D^{-1}(N) = \left\{ \left[\frac{x - iy}{1 + \sqrt{1 - x^2 - y^2}}, 1 \right] : x^2 + y^2 < \min(\epsilon, 1) \right\},$$

该集合是包含 $[0, 1]$ 的“很小”的子集。

□

因此，任意一个量子比特都与单位球面上的点一一对应。而单位球面上的任意一点都可以表示为 $\cos \frac{\theta}{2} N + e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} S$ ，其中 $\theta \in [0, \pi]$ ， $\phi \in [0, 2\pi]$ ， N, S 是“北极”与“南极”的坐标。因此，任意一个量子比特都可以表示为以下形式：

$$|\Psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle,$$

其中 $\theta \in [0, \pi]$ ， $\phi \in [0, 2\pi]$ 。如Figure 4.3所示，当 $\theta = 0$ 时， $|\Psi\rangle = |0\rangle$ ；当 $\theta = \pi$ 时， $|\Psi\rangle = |1\rangle$ ，因此，该图提供了一个较为直观的表述，被称为**布洛赫球**。此时量子比特可以表示

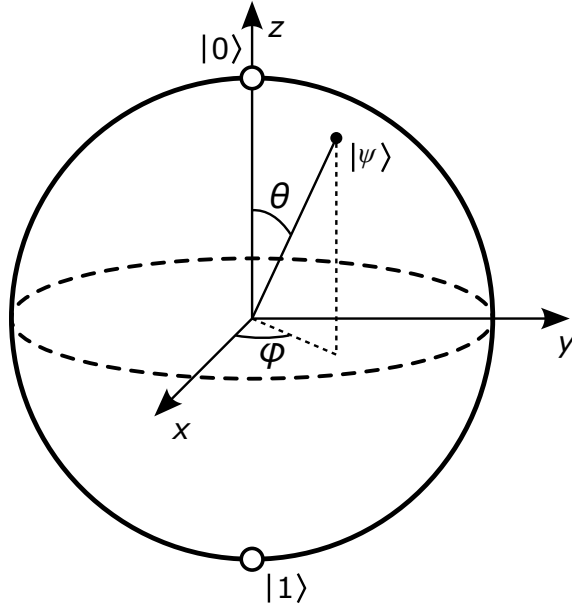


Figure 4.3: 布洛赫球

为向量

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}.$$

混合态对应布洛赫球内部的点，它可以表示为向量

$$|\Phi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}.$$

其中 $|\alpha|^2 + |\beta|^2 < 1$ 。但是它在本文中并没有应用，在此不做展开。

4.2 量子门

如同经典计算机对低电平0与高电平1执行操作一般，量子计算机也会对量子比特 $|\psi\rangle$ 执行操作。我们将执行操作的单元称为**量子门**，它只能对量子比特进行幺正变换，即

$$|\Psi\rangle \mapsto U|\Psi\rangle,$$

其中 U 是酉矩阵，定义为 $U^\dagger U = U U^\dagger = I$ 。

常见的量子门如下：

(A) Identity gate:

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

(B) Hadamard gate:

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

(C) T-gate:

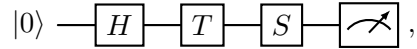
$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} \end{pmatrix}.$$

(D) Phase gate:

$$S = T^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}.$$

可以自行验证一下它们是否为酉矩阵。

与经典的数字电路图一样，我们同样可以制作**量子线路图**，例如：



与数字电路图类似，量子线路图也是从左往右读的，该图的含义为：量子比特 $|0\rangle$ 依次经过了Hadamard gate, T-gate, Phase gate, 最后被测量。经过计算可得

$$\begin{aligned} STH|0\rangle &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ ie^{i\pi/4} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

因此，根据(2.5)，量子比特变为 $|0\rangle, |1\rangle$ 的概率分别为

$$\begin{aligned} \Pr\{0\} &= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{2}, \\ \Pr\{1\} &= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} ie^{i\pi/4} \right|^2 = \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

4.3 双量子比特

经典计算机的逻辑运算不仅含有单目运算(自变量只有一个，例如NOT)，也含有双目运算(自变量有两个，例如XOR)。类比到量子计算机上，我们同样需要定义“双目运算”，此时需要两个量子比特，因此就引出了**双量子比特状态**的概念。

首先，对于两个状态分别为 $|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, |\Phi\rangle = \begin{pmatrix} \gamma \\ \delta \end{pmatrix}$ 的量子比特，它们的Kronecker Product为

$$|\Psi\rangle \otimes |\Phi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \gamma \\ \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \begin{pmatrix} \gamma \\ \delta \end{pmatrix} \\ \beta \begin{pmatrix} \gamma \\ \delta \end{pmatrix} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha\gamma \\ \alpha\delta \\ \beta\gamma \\ \beta\delta \end{pmatrix},$$

它是一个4维向量。有些时候，为了表示方便，我们可以把它记为 $|\Psi\rangle|\Phi\rangle$ 。

我们可以利用任意一个归一化的4维向量表示双量子比特状态，记它为

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{01} \\ \alpha_{10} \\ \alpha_{11} \end{pmatrix},$$

其中 $|\alpha_{00}|^2 + |\alpha_{01}|^2 + |\alpha_{10}|^2 + |\alpha_{11}|^2 = 1$ 。

我们记

$$|00\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$|01\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$|10\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$|11\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

很显然，它是向量空间 \mathbb{C}^4 上的一组标准正交基，因此，可以将 α 表示为

$$|\alpha\rangle = \alpha_{00}|00\rangle + \alpha_{01}|01\rangle + \alpha_{10}|10\rangle + \alpha_{11}|11\rangle,$$

与前面的论述类似，测量该双量子比特，它变为 $|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle$ 的概率分别为

$$\Pr\{00\} = |\alpha_{00}|^2,$$

$$\Pr\{01\} = |\alpha_{01}|^2,$$

$$\Pr\{10\} = |\alpha_{10}|^2,$$

$$\Pr\{11\} = |\alpha_{11}|^2.$$

虽然我们可以计算两个量子比特的Kronecker Product来得到一个4维向量，但是这并

不代表任意一个4维向量都可以被分解为两个量子比特的Kronecker Product, 例如

$$|\Phi^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |11\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

它无法被表示为 $|\Psi\rangle \otimes |\Phi\rangle$ 的形式。利用反证法, 假设它可以, 那么我们记

$$|\Phi^+\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \gamma \\ \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \begin{pmatrix} \gamma \\ \delta \end{pmatrix} \\ \beta \begin{pmatrix} \gamma \\ \delta \end{pmatrix} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha\gamma \\ \alpha\delta \\ \beta\gamma \\ \beta\delta \end{pmatrix},$$

因此

$$\begin{aligned} \alpha\gamma &= \frac{1}{\sqrt{2}}, \\ \alpha\delta &= 0, \\ \beta\gamma &= 0, \\ \beta\delta &= \frac{1}{\sqrt{2}}, \end{aligned}$$

根据第2个表达式可得 $\alpha = 0$ 或 $\delta = 0$, 但是, 此时第1个表达式或第4个表达式必有一个结果为0。因此, 这是不可能的。我们称这样的双量子比特状态为**纠缠态**, 在后面的章节里会涉及。

同样道理, 量子计算机对双量子比特状态的操作也是对其进行么正变换, 不过此时对应的酉矩阵是4阶的。例如, 以下的4阶矩阵

$$\text{CNOT} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

是酉矩阵, 称为CNOT gate。可以计算得出

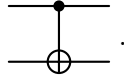
$$\begin{aligned} \text{CNOT} |00\rangle &= |00\rangle, \\ \text{CNOT} |01\rangle &= |01\rangle, \\ \text{CNOT} |10\rangle &= |11\rangle, \\ \text{CNOT} |11\rangle &= |10\rangle. \end{aligned}$$

CNOT gate之所以很重要, 是因为它可以制备出纠缠态。定义 $|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle)$, 因此

$$\text{CNOT}|+\rangle|0\rangle = \text{CNOT} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} |00\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |10\rangle \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |11\rangle) = |\Phi^+\rangle.$$

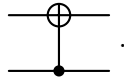
请务必注意：之后的语句仅对“输入值为 $|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle$ 这四者中的其一”而言是成立的，即第一个量子比特与第二个量子比特都只能为 $|0\rangle$ 或 $|1\rangle$ 。对于一般的情况 $|\alpha\rangle = \alpha_{00}|00\rangle + \alpha_{01}|01\rangle + \alpha_{10}|10\rangle + \alpha_{11}|11\rangle$ ，我们可以通过量子线路图计算出 $|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle$ 对应的输出值，再进行线性组合。

因此，我们可以得出，CNOT gate不会改变第一个量子比特的状态。而对于第二个量子比特的状态是否会发生改变，取决于第一个量子比特的状态：当第一个量子比特的状态为 $|0\rangle$ 时，第二个量子比特的状态不会改变；当第一个量子比特的状态为 $|1\rangle$ 时，第二个量子比特的状态会取反，即 $|0\rangle \mapsto |1\rangle, |1\rangle \mapsto |0\rangle$ 。我们将CNOT gate对应的量子线路图记为



可以看到，该图的第一行是一个实心黑点，在电路图里等效于电线连接点，因此第一行的输出值与输入值始终相等；该图的第二行是一个符号 \oplus ，并且上面接了一根与第一行相连的竖线，因此第二行的输出值是第一行的输出值与第二行的输出值的“异或(XOR)”。这也很容易验证，因为 $0 \oplus 1 = 1, 0 \oplus 0 = 0, 1 \oplus 0 = 1, 1 \oplus 1 = 0$ 。

如果我们将第一个量子比特与第二个量子比特的“身份”交换一下，并且，记对应的4阶矩阵为CNOT₁₀ gate，那么上述文字内容可以被改为：CNOT₁₀ gate不会改变第二个量子比特的状态。而对于第一个量子比特的状态是否会发生改变，取决于第二个量子比特的状态：当第二个量子比特的状态为 $|0\rangle$ 时，第一个量子比特的状态不会改变；当第二个量子比特的状态为 $|1\rangle$ 时，第一个量子比特的状态会取反，即 $|0\rangle \mapsto |1\rangle, |1\rangle \mapsto |0\rangle$ 。我们将CNOT₁₀ gate对应的量子线路图记为



可以得出

$$\begin{aligned} \text{CNOT}_{10} |00\rangle &= |00\rangle, \\ \text{CNOT}_{10} |01\rangle &= |11\rangle, \\ \text{CNOT}_{10} |10\rangle &= |10\rangle, \\ \text{CNOT}_{10} |11\rangle &= |01\rangle, \end{aligned}$$

$$\text{CNOT}_{10} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

我们也可以通过计算两个量子门的Kronecker Product来得到一个4阶酉矩阵。对于2阶酉矩阵

$$M = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad N = \begin{pmatrix} e & f \\ g & h \end{pmatrix},$$

它们的Kronecker Product为

$$M \otimes N = \begin{pmatrix} a \begin{pmatrix} e & f \\ g & h \end{pmatrix} & b \begin{pmatrix} e & f \\ g & h \end{pmatrix} \\ c \begin{pmatrix} e & f \\ g & h \end{pmatrix} & d \begin{pmatrix} e & f \\ g & h \end{pmatrix} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ae & af & be & bf \\ ag & ah & bg & bh \\ ce & cf & de & df \\ cg & ch & dg & dh \end{pmatrix}.$$

根据这一概念，我们可以得到一些4阶酉矩阵，例如

$$H \otimes H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}.$$

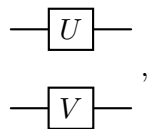
如果 U, V 是量子门， $|\Psi\rangle, |\Phi\rangle$ 是量子比特，可以得到

$$(U \otimes V)(|\Psi\rangle \otimes |\Phi\rangle) = (U|\Psi\rangle) \otimes (V|\Phi\rangle),$$

例如，因为 $H|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$ ，所以

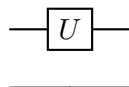
$$\begin{aligned} (H \otimes H)|00\rangle &= (H \otimes H)(|0\rangle \otimes |0\rangle) \\ &= (H|0\rangle) \otimes (H|0\rangle) \\ &= \frac{1}{2}(|0\rangle + |1\rangle) \otimes (|0\rangle + |1\rangle) \\ &= \frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle). \end{aligned}$$

因此，仅通过 $U \otimes V$ 形式的4阶矩阵是无法制备出纠缠态的。但是CNOT可以制备出纠缠态，所以它无法被表示为 $U \otimes V$ 的形式。我们将 $U \otimes V$ 的量子线路图记为

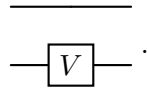


可以看到，该图的第一行与第二行互不相连，可以认为是“各走各的”，所以你完全可以将它视为两个不相关的线路：上面的量子比特经过量子门 U ，下面的量子比特经过量子门 V ，两者互不干涉。因此，第一行的输出值为 $|\Psi\rangle \mapsto U|\Psi\rangle$ ，第二行的输出值为 $|\Phi\rangle \mapsto V|\Phi\rangle$ ，其中 $|\Psi\rangle, |\Phi\rangle \in \{|0\rangle, |1\rangle\}$ 。

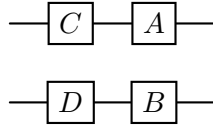
对于 $U \otimes I$ 与 $I \otimes V$ 的情况，通常将 I 略去不写，分别记为



与



而 $(A \otimes B)(C \otimes D) = (AC) \otimes (BD)$ (在这里不做证明), 所以量子线路图



既可以视为 $(A \otimes B)(C \otimes D)$, 又可以视为 $(AC) \otimes (BD)$ 。因此, 第一行的输出值为 $|\Psi\rangle \mapsto AC|\Psi\rangle$, 第二行的输出值为 $|\Phi\rangle \mapsto BD|\Phi\rangle$, 其中 $|\Psi\rangle, |\Phi\rangle \in \{|0\rangle, |1\rangle\}$ 。

根据 CNOT gate 的思路, 我们可以定义 controlled-U gate, 其中 U 是量子门:

$$\begin{aligned} CU|00\rangle &= |00\rangle, \\ CU|01\rangle &= |01\rangle, \\ CU|10\rangle &= |1\rangle \otimes (U|0\rangle), \\ CU|11\rangle &= |1\rangle \otimes (U|1\rangle), \end{aligned}$$

因此, 我们可以得出, controlled-U gate 不会改变第一个量子比特的状态。而对于第二个量子比特的状态是否会发生改变, 取决于第一个量子比特的状态: 当第一个量子比特的状态为 $|0\rangle$ 时, 第二个量子比特的状态不会改变; 当第一个量子比特的状态为 $|1\rangle$ 时, 第二个量子比特的状态会变为 $|\Psi\rangle \mapsto U|\Psi\rangle$, 其中 $|\Psi\rangle \in \{|0\rangle, |1\rangle\}$ 。因此, 当

$$U = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

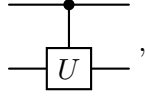
时, 那么

$$\begin{aligned} CU|00\rangle &= |00\rangle, \\ CU|01\rangle &= |01\rangle, \\ CU|10\rangle &= |1\rangle \otimes (a|0\rangle + b|1\rangle) = a|10\rangle + b|11\rangle, \\ CU|11\rangle &= |1\rangle \otimes (c|0\rangle + d|1\rangle) = c|10\rangle + d|11\rangle, \end{aligned}$$

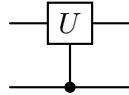
因此

$$CU = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a & b \\ 0 & 0 & c & d \end{pmatrix}.$$

我们将 controlled-U gate 的量子线路图记为



可以看到，第一行的输出值与输入值始终相等；在该图的第二行，U gate的侧面接了一根与第一行相连的竖线。可以将它理解为“开关”：当第一行的量子比特为 $|0\rangle$ 时，“开关”是关闭的，因此U gate不起作用，controlled-U gate也不起作用；当第一行的量子比特为 $|1\rangle$ 时，“开关”是开启的，因此U gate起到作用，第二行的输出值为 $|\Psi\rangle \mapsto U|\Psi\rangle$ ，其中 $|\Psi\rangle \in \{|0\rangle, |1\rangle\}$ 。因此，量子线路图



的含义也就可想而知了，记其为 CU_{10} ，因此

$$\begin{aligned} CU_{10} |00\rangle &= |00\rangle, \\ CU_{10} |01\rangle &= (U|0\rangle) \otimes |1\rangle, \\ CU_{10} |10\rangle &= |10\rangle, \\ CU_{10} |11\rangle &= (U|1\rangle) \otimes |1\rangle, \end{aligned}$$

$$CU_{10} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 & c \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & b & 0 & d \end{pmatrix}.$$

我们还可以定义SWAP gate:

$$SWAP = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

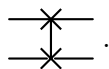
顾名思义，它很显然是交换两个量子比特的位置。因此

$$\begin{aligned} SWAP |00\rangle &= |00\rangle, \\ SWAP |01\rangle &= |10\rangle, \\ SWAP |10\rangle &= |01\rangle, \\ SWAP |11\rangle &= |11\rangle, \end{aligned}$$

我们将SWAP gate的量子线路图记为



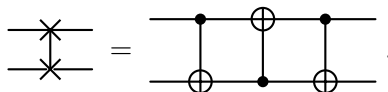
(非常直观吧) 但是, 有些时候, 为了避免造成不必要的麻烦, 我们又可以将它记为



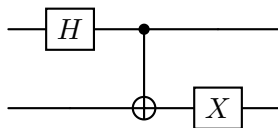
根据计算得出

$$\begin{aligned} \text{SWAP} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= (\text{CNOT})(\text{CNOT}_{10})(\text{CNOT}), \end{aligned}$$

因此, SWAP gate可以被三个CNOT gate替代:

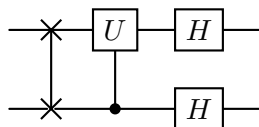


结合以上信息, 我们现在分析一些比较复杂的量子线路图, 例如



等效为

$$(I \otimes X)(\text{CNOT})(H \otimes I), \quad (4.7)$$



等效为

$$(H \otimes H)(CU_{10})(\text{SWAP}).$$

4.4 多量子比特

与双量子比特状态类似, 多量子比特状态可以被表示为

$$\bigotimes_{i=1}^n |\Psi_i\rangle,$$

其中 n 为量子比特的个数, $|\Psi_i\rangle = \alpha_i |0\rangle + \beta_i |1\rangle$, $|\alpha_i|^2 + |\beta_i|^2 = 1$ 是第 i 个量子比特的状态。因此, 它可以表示为一个 2^n 维的向量, 并且可以表示为向量空间 \mathbb{C}^{2^n} 的标准正交基

$$\bigotimes_{i=1}^n |\chi_i\rangle$$

的线性组合, 其中 $|\chi_i\rangle \in \{|0\rangle, |1\rangle\}$ 。例如, 若 $n = 3$, 那么多量子比特状态可以被表示为

$$|000\rangle, |001\rangle, |010\rangle, |011\rangle, |100\rangle, |101\rangle, |110\rangle, |111\rangle$$

的线性组合。

同样道理, 量子计算机对多量子比特状态的操作也是对其进行么正变换, 不过此时对应的酉矩阵是 2^n 阶的。由于篇幅有限, 在此不做展开。

4.5 EPR佯谬与贝尔定理

在这一部分, 我们只讨论双量子比特状态。这也是我将多量子比特状态这一小节一笔带过的其中一部分原因。

4.5.1 EPR佯谬

考虑 π^0 粒子的弱衰变:

$$\pi^0 \rightarrow e + e^+,$$

其中 e, e^+ 分别为电子与正电子, 它们的静止质量是相同的。如果一开始 π^0 粒子是静止的, 那么根据动量守恒定律, 电子与正电子的运动速度大小相同, 方向相反; 因为 π^0 的自旋为0, 根据角动量守恒定律, 电子与正电子组成的体系的波函数对应总角动量平方与总角动量 z 分量均为0。因此, 根据(3.21), 体系的波函数只能为 $\chi_{0,0}$:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle - |10\rangle).$$

假设在某个时间点, 电子与正电子相距 c 米远。此时去测量电子的自旋, 很显然得到自旋向上 $|0\rangle$ 的概率为 $1/2$, 自旋向下 $|1\rangle$ 的概率也为 $1/2$ 。但是, 如果得到自旋向上, 那么波函数将变为

$$|\tilde{\Psi}\rangle = |01\rangle,$$

正电子的自旋瞬间被确定下来, 它是向下的!

但是, 根据爱因斯坦的狭义相对论, 任何信息的传播速度都不能超过光速, 所以在测量之后的瞬间, 至少得再过1秒, 正电子的自旋状态才能发生改变。爱因斯坦等人根据这一矛盾(称为**EPR佯谬**, E对应爱因斯坦的名称, P, R对应爱因斯坦两位助手的名称), 在1935年(比广义相对论的提出还要晚!)发布了一篇文献“Can quantum mechanical description of physical reality be considered complete?”, 他们认为, 量子力学并不是一个完备的理论。

关于该矛盾，有人设想，波函数的变化不是瞬时的，而是以不超过光速的速度传播的：比如，在上面的例子中，可以设想，波函数在测量之后的瞬间，至少得再过1秒，才能变化为

$$|\tilde{\Psi}\rangle = |01\rangle,$$

但是该设想马上被推翻了：假设在这1秒之内(记时间点为 t_0 ，其中 $0 < t_0 < 1$)去测量正电子的自旋，因为此时波函数并未发生改变，所以，得到自旋向上 $|0\rangle$ 的概率为 $1/2$ ，自旋向下 $|1\rangle$ 的概率也为 $1/2$ 。如果得到自旋向上，那么在时间段 $(t_0, 1)$ ，电子与正电子的自旋都是向上的，这与角动量守恒定律相悖(动量守恒定律、能量守恒定律、角动量守恒定律是实验得知的结果，永远不可能被推翻)。因此，无论如何，波函数的变化都是瞬时发生的。

对于EPR佯谬，当时有两个不同的主流观点：

OPINION 1: 在 π^0 粒子衰变之后的瞬间，电子与正电子的自旋方向就已经是相反的了，只是量子力学理论无法告知而已。因此，该观点是对量子力学的挑战。

OPINION 2: 在 π^0 粒子衰变之后的瞬间，电子与正电子的自旋方向是不确定的，换言之，我们并不知道它们相反，只能通过测量才能得知。在测量电子自旋状态之后的瞬间，波函数直接变化。因此，该观点是对相对论的挑战。

最后通过生活中的实例进行类比。假设Alice与Bob两人参加一场考试，如果Alice与Bob的作答结果是完全相同的，那么老师肯定会猜测，这两人考试之前是否有过串通？OPINION 1对应，老师的猜测是正确的；OPINION 2对应，老师的猜测是错误的。

4.5.2 贝尔定理

Theorem 4.2. 对于 \mathbb{R}^3 上长度为1的向量(单位向量) $N = (N^1, N^2, N^3)$ ，其中 $N^1, N^2, N^3 \in \mathbb{R}, (N^1)^2 + (N^2)^2 + (N^3)^2 = 1$ 。那么矩阵

$$\sigma(N) = N^1\sigma_1 + N^2\sigma_2 + N^3\sigma_3$$

的本征值只有可能为 ± 1 。其中 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ 为泡利矩阵。

Proof. 根据(3.6)，可以计算得出

$$\begin{aligned}\sigma_1|0\rangle &= |1\rangle, \\ \sigma_1|1\rangle &= |0\rangle, \\ \sigma_2|0\rangle &= i|1\rangle, \\ \sigma_2|1\rangle &= -i|0\rangle, \\ \sigma_3|0\rangle &= |0\rangle, \\ \sigma_3|1\rangle &= -|1\rangle.\end{aligned}$$

因为 $\sigma(N)$ 是2阶矩阵，所以线性无关的本征态最多有2个，分别记为

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a|0\rangle + b|1\rangle,$$

$$|\Phi\rangle = \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} = c|0\rangle + d|1\rangle,$$

因为本征态与一个非零的常数相乘还是本征态，所以我们假设 $|a|^2 + |b|^2 = |c|^2 + |d|^2 = 1$ 。记 $|\Psi\rangle, |\Phi\rangle$ 对应的本征值为 λ, μ ，因此

$$\sigma(N)|\Psi\rangle = \lambda|\Psi\rangle,$$

$$\sigma(N)|\Phi\rangle = \mu|\Phi\rangle,$$

因此

$$(N^1\sigma_1 + N^2\sigma_2 + N^3\sigma_3)(a|0\rangle + b|1\rangle) = \lambda(a|0\rangle + b|1\rangle),$$

$$(N^1\sigma_1 + N^2\sigma_2 + N^3\sigma_3)(c|0\rangle + d|1\rangle) = \mu(c|0\rangle + d|1\rangle),$$

展开可得

$$N^1a|1\rangle + N^1b|0\rangle + iN^2a|1\rangle - iN^2b|0\rangle + N^3a|0\rangle - N^3b|1\rangle = \lambda a|0\rangle + \lambda b|1\rangle,$$

$$N^1c|1\rangle + N^1d|0\rangle + iN^2c|1\rangle - iN^2d|0\rangle + N^3c|0\rangle - N^3d|1\rangle = \mu c|0\rangle + \mu d|1\rangle,$$

因此

$$N^1b - iN^2b + N^3a = \lambda a,$$

$$N^1a + iN^2a - N^3b = \lambda b,$$

$$N^1d - iN^2d + N^3c = \mu c,$$

$$N^1c + iN^2c - N^3d = \mu d,$$

因此

$$\begin{aligned} (N^3 - \lambda)a + (N^1 - iN^2)b &= 0, \\ (N^1 + iN^2)a - (N^3 + \lambda)b &= 0, \\ (N^3 - \mu)c + (N^1 - iN^2)d &= 0, \\ (N^1 + iN^2)c - (N^3 + \mu)d &= 0, \end{aligned} \tag{4.8}$$

因为 $(a, b) \neq (0, 0), (c, d) \neq (0, 0)$ ，而(4.8)存在非零解当且仅当

$$\det \begin{pmatrix} N^3 - \lambda & N^1 - iN^2 \\ N^1 + iN^2 & -N^3 - \lambda \end{pmatrix} = 0$$

$$\det \begin{pmatrix} N^3 - \mu & N^1 - iN^2 \\ N^1 + iN^2 & -N^3 - \mu \end{pmatrix} = 0,$$

根据 $(N^1)^2 + (N^2)^2 + (N^3)^2 = 1$ 可得 $\lambda^2 = \mu^2 = 1$, 因此 $\lambda, \mu = \pm 1$ 。

如果 $\lambda = \mu$, 记它们的取值均为 θ , 那么 $\sigma(N)|\Psi\rangle = \theta|\Psi\rangle, \sigma(N)|\Phi\rangle = \theta|\Phi\rangle$, 因此 $|\Psi\rangle$ 与 $|\Phi\rangle$ 的任意线性组合也是 $\sigma(N)$ 的本征向量。但是 $|\Psi\rangle$ 与 $|\Phi\rangle$ 是线性无关的, 因此向量空间 \mathbb{C}^2 上的所有向量都是 $\sigma(N)$ 的本征向量, 这显然是不可能的。

因此, $\lambda = 1, \mu = -1$ ($\lambda = -1, \mu = 1$ 是完全一样的, 没必要重复分析), 对应的特征向量为

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1-N^3)}} \begin{pmatrix} N^1 - iN^2 \\ 1 - N^3 \end{pmatrix}, \\ |\Phi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1+N^3)}} \begin{pmatrix} N^1 - iN^2 \\ -1 - N^3 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

□

根据这个定理, 对于任意单位向量 $N = (N^1, N^2, N^3)$, 我们可以定义可观测量 $\sigma(N) = N^1\sigma_1 + N^2\sigma_2 + N^3\sigma_3$ (表明 $\sigma(N)$ 是 N 的函数), 测量它得到的结果只能为 ± 1 。

回到上一小节对于电子与正电子的测量, 不过此时测量的可观测量不是 σ_3 , 而是 $\sigma(N)$ 。我们将列出以下步骤:

STEP 1: 给定单位向量 A, B , 首先测量电子的可观测量 $\sigma(A)$, 测量结果记为 a , a 只能为 ± 1 。

STEP 2: 在测量结束后, 立刻测量正电子的可观测量 $\sigma(B)$, 测量结果记为 b , b 只能为 ± 1 。

STEP 3: 记 $c = ab$ 为两次测量结果的乘积, 因此, c 也只能为 ± 1 。

STEP 4: 反复执行以上操作, 每次操作结束后, 都将对应的 c 值记下来。记 $\Pr\{A, B\}$ 为这些 c 值的平均数。

当 $A = B = (0, 0, 1)$ 时, $\sigma(A) = \sigma(B) = \sigma_3$, 因此测量电子与正电子对应的可观测量均为 σ_3 , 这与上一小节的情况是相同的。

如果认为上一小节的OPINION 2是正确的(认为量子力学的假设是合理的), 那么, 当 $a = 1$ 时, $b = -1$; 当 $a = -1$ 时, $b = 1$ 。所以无论测量多少次, 对应的 c 值都为 -1 , 因此 $\Pr\{A, B\} = -1$ 。

Theorem 4.3. 对于任意单位向量 $A = (A^1, A^2, A^3), B = (B^1, B^2, B^3)$, 都具有

$$\Pr\{A, B\} = -A \cdot B = -A^1B^1 - A^2B^2 - A^3B^3,$$

因为计算难度较大, 所以我们不做证明了。因此, 当 $A = B$ 时, $-A \cdot B = -1$, 这表明电子的测量结果 a 与正电子的测量结果 b 一定满足 $a + b = 0$! 这与 A, B 是否等于 $(0, 0, 1)$ 是完全无关的。

但是, 贝尔认为上一小节的OPINION 1是正确的(认为相对论的假设是合理的)。据此, 他推导出了贝尔定理:

Theorem 4.4. 对于任意单位向量 A, B, C ，都具有

$$|\Pr\{A, B\} - \Pr\{A, C\}| \leq 1 + \Pr\{B, C\}.$$

该定理就不做证明了(因为我根本看不懂，太抽象了)。可以看到，如果Theorem 4.3是成立的，那么选取 $A = (1, 0, 0), B = (0, 1, 0), C = \frac{1}{\sqrt{2}}(A + B)$ ，可以计算得出

$$\begin{aligned}\Pr\{A, B\} &= -A \cdot B = 0, \\ \Pr\{A, C\} &= -A \cdot C = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \\ \Pr\{B, C\} &= -B \cdot C = -\frac{1}{\sqrt{2}},\end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned}|\Pr\{A, B\} - \Pr\{A, C\}| &= \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 0.7, \\ 1 + \Pr\{B, C\} &= 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 0.3,\end{aligned}$$

这很显然与贝尔定理矛盾。

在1970年代，物理学家做了很多实验以验证贝尔定理是否成立，但是可惜的是，有些实验的结果推翻了贝尔定理：相当于，贝尔的猜想是错误的，量子力学的假设是合理的。这些实验在物理学界产生了极大的震动。据此，有些人认为，量子力学允许所谓“超距作用”的存在，从而量子力学与相对论在本质上是矛盾的；但是，也有些人认为，这两次测量它并没有所谓的因果关系，因此并不能算得上是传递信息，那超过光速也是情有可原的，从而量子力学与相对论在本质上并不矛盾。

目前一些物理学家正在尝试如何将量子力学与相对论进行统一，其中弦理论、量子场论等理论就在尝试进行这个工作，这些理论是目前物理学界非常热门的话题。

4.6 不可克隆定理

对于经典计算机，我们可以很轻松地将信息“克隆”出来—只需读取该信息的比特，然后复制一份即可：如果在键盘上按下复制粘贴快捷键Command + C与Command + V，那么就实现了信息的“克隆”。

对于量子计算机，所谓的“克隆”就几乎不可实现了。试想，如果给定一个未知的量子比特 $|\Psi\rangle$ ，你该如何克隆它呢？换句话说，假设给定任意一个双量子比特状态 $|\Psi\rangle \otimes |0\rangle$ ，能否找到一个量子门 U ，使得 $U|\Psi\rangle \otimes |0\rangle = |\Psi\rangle \otimes |\Psi\rangle$ 呢？

为了得知这个等式是否能够成立，假设 $U = (U_{ij})$ ，其中第 i 行，第 j 列的元素记为 U_{ij} ，并假设 $|\Psi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|0\rangle$ 。因此

$$\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} & U_{14} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} & U_{24} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} & U_{34} \\ U_{41} & U_{42} & U_{43} & U_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} & U_{14} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} & U_{24} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} & U_{34} \\ U_{41} & U_{42} & U_{43} & U_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ 0 \\ \beta \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^2 \\ \alpha\beta \\ \alpha\beta \\ \beta^2 \end{pmatrix},$$

$$U_{11}\alpha + U_{13}\beta = \alpha^2,$$

$$U_{21}\alpha + U_{23}\beta = \alpha\beta,$$

$$U_{31}\alpha + U_{33}\beta = \alpha\beta,$$

$$U_{41}\alpha + U_{43}\beta = \beta^2.$$

可以得出，该方程组不存在常数解，即 U_{ij} 的取值与 $|\Psi\rangle$ 有关，但是 $|\Psi\rangle$ 是未知的，所以我们无法制造出量子门 U 。因此，未知的量子比特是无法克隆的，该命题称为**不可克隆定理**。

4.7 纠缠态

对于无法表示成形式 $|\Psi\rangle \otimes |\Phi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \gamma \\ \delta \end{pmatrix}$ 的双量子比特，我们将它称为**纠缠态**。常见的纠缠态如下：

$$\begin{aligned} |\Phi^+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |11\rangle), \\ |\Phi^-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |11\rangle), \\ |\Psi^+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle + |10\rangle), \\ |\Psi^-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle - |10\rangle), \end{aligned} \tag{4.10}$$

这4个双量子比特状态被称为贝尔态。

4.8 量子隐形传态

量子隐形传态是一种利用量子纠缠来传送量子态至任意距离的技术。它并不会传递任何的物质或能量，因此，在这个情况下，谈论超光速是没有意义的。我们将分析它的步骤：

- (A) 定义 V_1, V_2, V_3 为三个量子线路上量子比特所有状态的集合, 它们均为向量空间。发送方(记为Alice)将任意量子态 $|\Psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle \in V_1$ 与贝尔态 $|\Phi^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle) \in V_2 \otimes V_3$ 进行张量积, 得到 $V_1 \otimes (V_2 \otimes V_3)$ 上的一个向量:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle \otimes |\Phi^+\rangle &= (a|0\rangle + b|1\rangle) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a|0\rangle \otimes |00\rangle + a|0\rangle \otimes |11\rangle + b|1\rangle \otimes |00\rangle + b|1\rangle \otimes |11\rangle). \end{aligned}$$

- (B) 利用同构 $V_1 \otimes (V_2 \otimes V_3) \cong (V_1 \otimes V_2) \otimes V_3$, 我们可以将 $|\Psi\rangle \otimes |\Phi^+\rangle$ 视为 $(V_1 \otimes V_2) \otimes V_3$ 上的向量:

$$|\Psi\rangle \otimes |\Phi^+\rangle \longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(a|00\rangle \otimes |0\rangle + a|01\rangle \otimes |1\rangle + b|10\rangle \otimes |0\rangle + b|11\rangle \otimes |1\rangle).$$

- (C) 令 $\omega^1, \omega^2, \omega^3, \omega^4$ 是向量空间 $V_1 \otimes V_2$ 到复数域 \mathbb{C} 上的线性映射, 并且满足

$$\begin{aligned} \omega^1(|\Phi^+\rangle) &= 1, & \omega^1(|\Phi^-\rangle) &= 0, & \omega^1(|\Psi^+\rangle) &= 0, & \omega^1(|\Psi^-\rangle) &= 0, \\ \omega^2(|\Phi^+\rangle) &= 0, & \omega^2(|\Phi^-\rangle) &= 1, & \omega^2(|\Psi^+\rangle) &= 0, & \omega^2(|\Psi^-\rangle) &= 0, \\ \omega^3(|\Phi^+\rangle) &= 0, & \omega^3(|\Phi^-\rangle) &= 0, & \omega^3(|\Psi^+\rangle) &= 1, & \omega^3(|\Psi^-\rangle) &= 0, \\ \omega^4(|\Phi^+\rangle) &= 0, & \omega^4(|\Phi^-\rangle) &= 0, & \omega^4(|\Psi^+\rangle) &= 0, & \omega^4(|\Psi^-\rangle) &= 1. \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle \otimes |\Phi^+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a|00\rangle \otimes |0\rangle + a|01\rangle \otimes |1\rangle + b|10\rangle \otimes |0\rangle + b|11\rangle \otimes |1\rangle) \\ &= \frac{1}{2}(a(|\Phi^+\rangle + |\Phi^-\rangle) \otimes |0\rangle + a(|\Psi^+\rangle + |\Psi^-\rangle) \otimes |1\rangle \\ &\quad + b(|\Psi^+\rangle - |\Psi^-\rangle) \otimes |0\rangle + b(|\Phi^+\rangle - |\Phi^-\rangle) \otimes |1\rangle). \end{aligned}$$

利用同构关系 $\mathbb{C} \otimes V_3 \cong V_3, a \otimes v \mapsto av$, 有4种情况:

- (a) 如果接收方(记为Bob)选取了线性映射 $\omega^1 \otimes I$, 那么

$$(\omega^1 \otimes I)(|\Psi\rangle \otimes |\Phi^+\rangle) = \frac{1}{2}(a|0\rangle + b|1\rangle).$$

它是 V_3 上的向量, 对其进行归一化, 并且转换为矩阵表示:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}.$$

这就是Alice发送的量子态。

(b) 如果接收方(记为Bob)选取了线性映射 $\omega^2 \otimes I$, 那么

$$(\omega^2 \otimes I)(|\Psi\rangle \otimes |\Phi^+\rangle) = \frac{1}{2}(a|0\rangle - b|1\rangle).$$

它是 V_3 上的向量, 对其进行归一化, 并且转换为矩阵表示:

$$\begin{pmatrix} a \\ -b \end{pmatrix}.$$

令其经过量子门 $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, 就能返回到Alice发送的量子态:

$$\begin{pmatrix} a \\ -b \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ -b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}.$$

(c) 如果接收方(记为Bob)选取了线性映射 $\omega^3 \otimes I$, 那么

$$(\omega^3 \otimes I)(|\Psi\rangle \otimes |\Phi^+\rangle) = \frac{1}{2}(b|0\rangle + a|1\rangle).$$

它是 V_3 上的向量, 对其进行归一化, 并且转换为矩阵表示:

$$\begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix}.$$

令其经过量子门 $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, 就能返回到Alice发送的量子态:

$$\begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}.$$

(d) 如果接收方(记为Bob)选取了线性映射 $\omega^4 \otimes I$, 那么

$$(\omega^4 \otimes I)(|\Psi\rangle \otimes |\Phi^+\rangle) = \frac{1}{2}(-b|0\rangle + a|1\rangle).$$

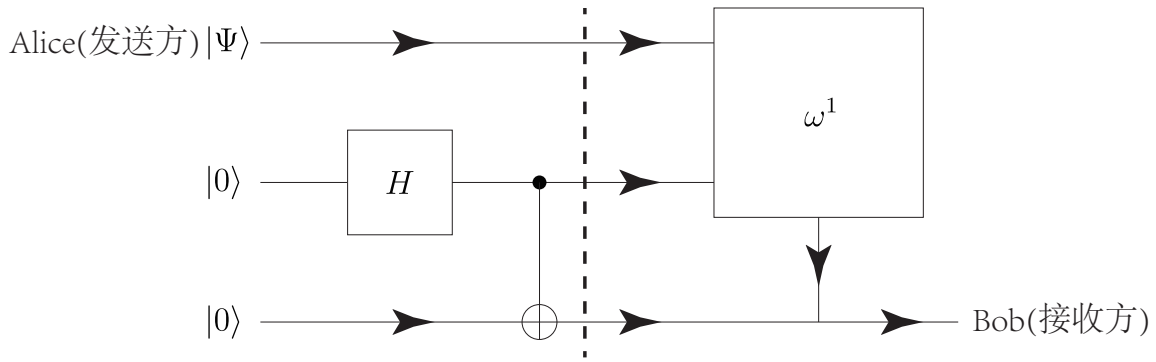
它是 V_3 上的向量, 对其进行归一化, 并且转换为矩阵表示:

$$\begin{pmatrix} -b \\ a \end{pmatrix}.$$

令其经过量子门 $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$, 就能返回到Alice发送的量子态:

$$\begin{pmatrix} -b \\ a \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -b \\ a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}.$$

我们可以通过图像来辅助理解, 如Figure 4.4所示。



2,3量子比特经过Hadamard门与CNOT门之后将从 $|00\rangle$ 变为纠缠态 $|\Phi^+\rangle$

Figure 4.4: 量子隐形传态

5 例题

5.1

对于一维无限深方势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a, \\ \infty, & \text{otherwise,} \end{cases}$$

已知粒子初始时刻的波函数为

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{8}{5a}} \left(1 + \cos \frac{\pi x}{a} \right) \sin \frac{\pi x}{a}, \quad 0 < x < a.$$

- (1) 计算在任意时刻 t 粒子的波函数。
- (2) 在任意时刻 t 测量粒子的能量，列出所有可能得到的结果，以及对应的概率。
- (3) 计算在任意时刻 t 粒子出现在 $0 < x < a/2$ 的概率。

求解：根据(1.14)可得，该势阱的能级为

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, & 0 < x < a, \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases}$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}.$$

而

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{8}{5a}} \sin \frac{\pi x}{a} + \sqrt{\frac{2}{5a}} \sin \frac{2\pi x}{a},$$

根据(1.8)可得

$$c_1 = \frac{2}{\sqrt{5}},$$

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{5}}.$$

根据(1.10)可得, 任意时刻 t 的波函数 $\Psi(x, t)$ 为

$$\Psi(x, t) = c_1 \Psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \Psi_2 e^{-iE_2 t/\hbar} = \sqrt{\frac{8}{5a}} \sin \frac{\pi x}{a} e^{-\pi^2 \hbar i/2ma^2} + \sqrt{\frac{2}{5a}} \sin \frac{2\pi x}{a} e^{-2\pi^2 \hbar i/ma^2}.$$

因此, 测量粒子的能量, 所有可能的结果为 E_1, E_2 , 根据(2.5), 可得对应的概率为

$$\Pr \{E_1\} = |c_1|^2 = \frac{4}{5},$$

$$\Pr \{E_2\} = |c_2|^2 = \frac{1}{5}.$$

粒子出现在 $0 < x < a/2$ 的概率为

$$\begin{aligned} \int_0^{a/2} |\Psi(x, t)|^2 dx &= \int_0^{a/2} \bar{\Psi} \Psi dx \\ &= \int_0^{a/2} \left(\bar{c}_1 \bar{\Psi}_1 e^{iE_1 t/\hbar} + \bar{c}_2 \bar{\Psi}_2 e^{iE_2 t/\hbar} \right) \left(c_1 \Psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \Psi_2 e^{-iE_2 t/\hbar} \right) dx \\ &= \int_0^{a/2} |c_1|^2 |\Psi_1|^2 + |c_2|^2 |\Psi_2|^2 + \bar{c}_1 c_2 \bar{\Psi}_1 \Psi_2 e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} + c_1 \bar{c}_2 \Psi_1 \bar{\Psi}_2 e^{-i(E_1 - E_2)t/\hbar} dx \\ &= \frac{1}{2} + \frac{16}{15\pi} \cos \frac{(E_1 - E_2)t}{\hbar}. \end{aligned}$$

5.2

对于一维无限深方势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a, \\ \infty, & \text{otherwise,} \end{cases}$$

已知粒子初始时刻的波函数处于基态, 即

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}, \quad 0 < x < a. \quad (5.1)$$

假设势阱宽度突然变为原来的2倍, 换句话说, 势能函数变为

$$\tilde{V}(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < 2a, \\ \infty, & \text{otherwise,} \end{cases}$$

在势阱宽度变化后的瞬间，假设粒子的波函数依然为(5.1)。此时，测量粒子的能量，列出所有可能得到的结果，以及对应的概率。最后，平均值是多少？

求解：根据(1.14)可得，在势阱宽度变化后的瞬间，能级为

$$\begin{aligned}\tilde{\Psi}_n(x) &= \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{n\pi x}{2a}, & 0 < x < 2a, \\ \tilde{E}_n &= \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}.\end{aligned}$$

根据(1.8)，我们需要将波函数(5.1)表示成以下形式：

$$\Psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{c}_n \tilde{\Psi}_n(x),$$

根据(1.9)可得

$$\begin{aligned}c_n &= \langle \tilde{\Psi}_n(x), \Psi(x) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}_n^*(x) \Psi(x) dx \\ &= \frac{\sqrt{2}}{a} \int_0^a \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{n\pi x}{2a} dx \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{\pi} \sin t \sin \frac{nt}{2} dt \\ &= \begin{cases} (-1)^{\frac{n+1}{2}} \frac{4\sqrt{2}}{(n^2-4)\pi}, & n = 1, 3, 5, \dots, \\ \frac{\sqrt{2}}{2}, & n = 2, \\ 0, & n = 4, 6, 8, \dots, \end{cases}\end{aligned}$$

根据(2.5)可得，测量得到能量 $\tilde{E}_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$ 的概率为

$$\Pr \{ \tilde{E}_n \} = \begin{cases} \frac{32}{(n^2-4)^2 \pi^2}, & n = 1, 3, 5, \dots, \\ \frac{1}{2}, & n = 2, \\ 0, & n = 4, 6, 8, \dots, \end{cases}$$

根据(2.6), 平均值为

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=1}^{\infty} E_n |c_n|^2 &= \frac{1}{2} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{32}{((2k-1)^2 - 4)^2 \pi^2} \frac{(2k-1)^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \\
 &= \frac{1}{2} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \frac{4\hbar^2}{ma^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2k-1)^2}{((2k-1)^2 - 4)^2} \\
 &= \frac{1}{2} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \frac{\hbar^2}{ma^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-3)^2} + \frac{1}{(2k+1)^2} + \frac{2}{(2k-3)(2k+1)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}.
 \end{aligned}$$

具体计算过程下。因为

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = 1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \cdots = \frac{\pi^2}{6},$$

因此

$$\begin{aligned}
 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-3)^2} &= 1 + 1 + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \cdots \\
 &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)^2} \\
 &= 1 + \frac{\pi^2}{6} - \frac{\pi^2}{24} = 1 + \frac{\pi^2}{8}, \\
 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} &= \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \frac{1}{7^2} + \cdots \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-3)^2} - 2 = \frac{\pi^2}{8} - 1, \\
 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2}{(2k-3)(2k+1)} &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2k-3} - \frac{1}{2k+1} \\
 &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{-1} - \frac{1}{3} + \frac{1}{1} - \frac{1}{5} + \frac{1}{3} - \frac{1}{7} + \cdots \right) \\
 &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{-1} + \frac{1}{1} \right) = 0.
 \end{aligned}$$

5.3

一个粒子在势能为 $V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$ 的势场中运动, 其初始时刻的波函数为

$$\Psi(x) = \cos \frac{\theta}{2} \Psi_0(x) + \sin \frac{\theta}{2} \Psi_1(x),$$

其中 Ψ_0, Ψ_1 分别为谐振子的基态与第一激发态。

- (1) 计算任意时刻 t 的波函数 $\Psi(x, t)$ 。
- (2) 证明 $\Psi(x, t + \frac{2\pi}{\omega}) = -\Psi(x, t)$ 。
- (3) 在任意时刻 t 测量粒子的能量，会得到什么结果，并且相应的概率是多少？最后，平均值是多少？

求解：根据(1.18)可得， Ψ_0, Ψ_1 对应的能量分别为

$$E_0 = \left(0 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega,$$

$$E_1 = \left(1 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \frac{3}{2}\hbar\omega.$$

根据(1.10)可得，任意时刻 t 的波函数 $\Psi(x, t)$ 为

$$\Psi(x, t) = \cos \frac{\theta}{2} \Psi_0(x) e^{-iE_0 t/\hbar} + \sin \frac{\theta}{2} \Psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} = \cos \frac{\theta}{2} \Psi_0(x) e^{-i\omega t/2} + \sin \frac{\theta}{2} \Psi_1(x) e^{-3i\omega t/2}.$$

因此

$$\Psi\left(x, t + \frac{2\pi}{\omega}\right) = \cos \frac{\theta}{2} \Psi_0(x) e^{-i\omega t/2} e^{-\pi i} + \sin \frac{\theta}{2} \Psi_1(x) e^{-3i\omega t/2} e^{-3\pi i} = -\Psi(x, t).$$

因此，根据(2.5)，得到结果为 $\frac{1}{2}\hbar\omega, \frac{3}{2}\hbar\omega$ 的概率分别为

$$\Pr\left\{\frac{1}{2}\hbar\right\} = \left|\cos \frac{\theta}{2} e^{-iE_0 t/\hbar}\right|^2 = \cos^2 \frac{\theta}{2},$$

$$\Pr\left\{\frac{3}{2}\hbar\right\} = \left|\sin \frac{\theta}{2} e^{-iE_1 t/\hbar}\right|^2 = \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

根据(2.6)，平均值为

$$\left(\frac{1}{2}\hbar\right) \Pr\left\{\frac{1}{2}\hbar\right\} + \left(\frac{3}{2}\hbar\right) \Pr\left\{\frac{3}{2}\hbar\right\} = \left(1 - \frac{1}{2} \cos \theta\right) \hbar\omega.$$

5.4

一个粒子在势能为 $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + Cx$ 的势场中运动，其中 $C \neq 0$ 是一个常数，请计算粒子能量的本征值。

求解：此时定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi''(x) + \left(\frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + Cx\right) \Psi(x) = E\Psi(x),$$

记 $\{\Psi_n(x), E_n\}_{n=0,1,2,\dots}$ 为满足该方程的一组解, 即对于 $n = 0, 1, 2, \dots$, 都具有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi_n''(x) + \left(\frac{1}{2}m\omega^2x^2 + Cx\right)\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x),$$

令 $\tilde{x} = x + \frac{C}{m\omega^2}$, $\Phi_n(x) = \Psi_n\left(x - \frac{C}{m\omega^2}\right)$, 可得

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Phi_n''(\tilde{x}) + \frac{1}{2}m\omega^2\tilde{x}^2\Phi_n(\tilde{x}) = \left(E_n + \frac{C^2}{2m\omega^2}\right)\Phi_n(\tilde{x}),$$

根据(1.18)可得

$$E_n + \frac{C^2}{2m\omega^2} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega,$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{C^2}{2m\omega^2}.$$

5.5

对于定态薛定谔方程, 如果存在2个本征态, 它们对应的能量是相同的, 则称这2个本征态**简并**。给定能量 E , 如果最多只能找出 n 个本征态 Ψ_1, \dots, Ψ_n 使得它们对应的能量为 E , 则称能量 E 的**简并度**为 n 。假设粒子在2维势场 $V(x, y) = \frac{1}{2}m\omega^2(4x^2 + y^2)$ 中运动, 对于任意正整数 N , 能量 $(N + \frac{1}{2})\hbar\omega$ 的简并度为多少?

求解: 此时定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}\right) + V(x, y)\Psi(x, y) = E\Psi(x, y).$$

令 $\Psi(x, y) = F(x)G(y)$, 可得

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(FG'' + F''G) + VFG = EFG,$$

两边除以 $F(x)G(y)$ 可得

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{F''}{F} + \frac{G''}{G}\right) + V = E,$$

代入势能函数可得

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{F''}{F} + \frac{1}{2}m(2\omega)^2x^2\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{G''}{G} + \frac{1}{2}m\omega^2y^2\right) = E,$$

一个自变量为 x 与一个自变量为 y 的函数之和是一个常数, 这意味着这2个函数取值只能为常数。记它们为 $C, D > 0$ (如果小于等于0, 那么方程无解), 即

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{F''}{F} + \frac{1}{2}m(2\omega)^2x^2 = C,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{G''}{G} + \frac{1}{2}m\omega^2y^2 = D.$$

其中 $C + D = E$ 。根据(1.18)可得，这2个方程的解为

$$C_m = \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar(2\omega),$$

$$D_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega,$$

其中 $m, n = 0, 1, 2, \dots$ 。当 $E = (N + \frac{1}{2}) \hbar\omega$ 时

$$2\left(m + \frac{1}{2}\right) + \left(n + \frac{1}{2}\right) = N + \frac{1}{2},$$

$$2m + n = N - 1.$$

$N = 0$ 显然无解。令 $N \geq 1$ ，如Figure 5.1所示，可以发现：

(A) 当 N 是奇数时， $2m + n$ 是偶数，对应图像中的红线，可以发现红线经过 $\frac{N+1}{2}$ 个格点。

(B) 当 N 是偶数时， $2m + n$ 是奇数，对应图像中的蓝线，可以发现红线经过 $\frac{N}{2}$ 个格点。

因此，能级的简并度为

$$\lceil \frac{N}{2} \rceil,$$

其中该符号表示向上取整，例如 $\lceil 0.9 \rceil = 1$ 。

5.6

对于一维无限深方势阱，哈密顿算子 H 的本征态与本征值为

$$\Psi_n = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, & 0 < x < a, \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases}$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}.$$

计算在哈密顿算子 H 的本征态下，位置算子 X 、动量算子 P 、哈密顿算子 H 的矩阵表示。

求解：根据(2.7)与(2.13)可得，位置算子 X 的矩阵表示为

$$X_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\Psi_m} X \Psi_n dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\Psi_m} x \Psi_n dx$$

$$= \frac{2}{a} \int_0^a x \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi x}{a} dx$$

$$= \begin{cases} \frac{a}{2}, & m = n, \\ \frac{4mna}{\pi(m^2 - n^2)} ((-1)^{m+n} - 1), & m \neq n. \end{cases}$$

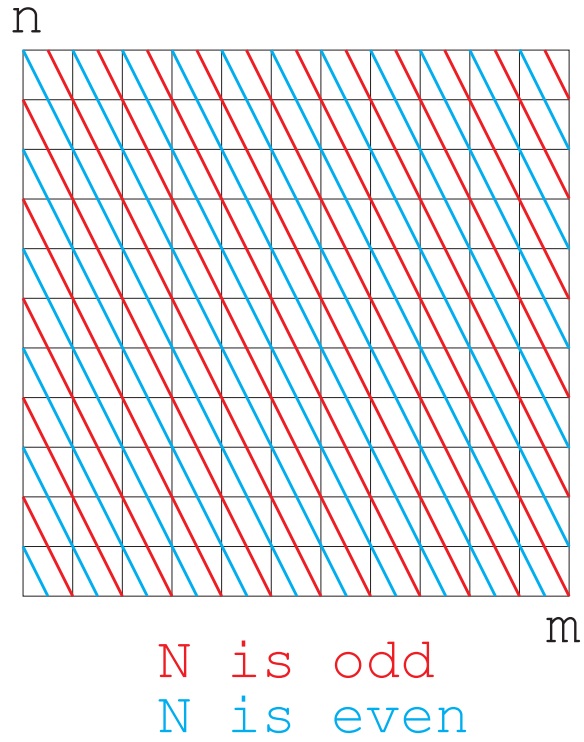


Figure 5.1: 简并度的计算

动量算子 P 的矩阵表示为

$$\begin{aligned}
 P_{mn} &= \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\Psi}_m P \Psi_n dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\Psi}_m (-i\hbar) \Psi'_n dx \\
 &= -\frac{2\pi i n \hbar}{a^2} \int_0^a \sin \frac{m\pi x}{a} \cos \frac{n\pi x}{a} dx \\
 &= \frac{2imn\hbar}{a(m^2 - n^2)} ((-1)^{m+n} - 1).
 \end{aligned}$$

哈密顿算子 H 的矩阵表示为

$$\begin{aligned}
 H_{mn} &= \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\Psi}_m H \Psi_n dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\Psi}_m E_n \Psi_n dx \\
 &= E_n \int_0^a \overline{\Psi}_m \Psi_n dx \\
 &= \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \delta_{mn}.
 \end{aligned}$$

5.7

一个粒子在初始时刻的波函数为

$$\Psi(x) = \begin{cases} 2C^{3/2} x e^{-Cx}, & x \geq 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases}$$

其中 $C > 0$ 是一个常数。

- (1) 计算粒子动量表象的波函数 $\Phi(p)$ 。
- (2) 计算粒子位置的平均值 $\langle X \rangle$ 。
- (3) 计算粒子动量的平均值 $\langle P \rangle$ 。
- (4) 计算粒子位置的不确定度 ΔX 。
- (5) 计算粒子动量的不确定度 ΔP 。
- (6) 验证测不准原理 $\Delta X \Delta P \geq \frac{\hbar}{2}$ 。

求解：利用(1.3)的一维形式：

$$\begin{aligned}
 \Phi(p) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipx/\hbar} \Psi(x) dx \\
 &= \sqrt{\frac{2C^3}{\pi\hbar}} \int_0^{\infty} x e^{-(ip/\hbar + C)x} dx \\
 &= \sqrt{\frac{2C^3}{\pi\hbar}} \frac{1}{(C + ip/\hbar)^2}.
 \end{aligned}$$

根据(2.9)可得

$$\begin{aligned}\langle X \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi(x)|^2 dx \\ &= 4C^3 \int_0^{\infty} x^3 e^{-2Cx} dx \\ &= \frac{3}{2C}.\end{aligned}$$

根据(2.10)可得

$$\begin{aligned}\langle P \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} p |\Phi(p)|^2 dp \\ &= \frac{2C^3}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p}{(C^2 + p^2/\hbar^2)^2} dp \\ &= 0.\end{aligned}$$

根据(2.9)可得

$$\begin{aligned}\langle X^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 |\Psi(x)|^2 dx \\ &= 4C^3 \int_0^{\infty} x^4 e^{-2Cx} dx \\ &= \frac{3}{C^2}.\end{aligned}$$

根据(2.10)可得

$$\begin{aligned}\langle P^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} p^2 |\Phi(p)|^2 dp \\ &= \frac{2C^3}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p^2}{(C^2 + p^2/\hbar^2)^2} dp \\ &= C^2\hbar^2.\end{aligned}$$

根据(2.11)可得

$$\begin{aligned}\Delta X &= \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} = \frac{\sqrt{3}}{2C}, \\ \Delta P &= \sqrt{\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2} = C\hbar,\end{aligned}$$

因此

$$\Delta X \Delta P = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar.$$

5.8

两个态 $|\Psi_1\rangle$ 与 $|\Psi_2\rangle$ 的保真度定义为 $F = |\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle|^2$, 计算 $|\Psi_1\rangle = \cos\frac{\theta_1}{2}|0\rangle - \sin\frac{\theta_1}{2}|1\rangle$ 与 $|\Psi_2\rangle = \cos\frac{\theta_2}{2}|0\rangle + i\sin\frac{\theta_2}{2}|1\rangle$ 的保真度。

求解: 根据(2.17)可得

$$\langle\Psi_1| = \cos\frac{\theta_1}{2}\langle 0| - \sin\frac{\theta_1}{2}\langle 1|,$$

根据(2.18)可得

$$\begin{aligned}\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle &= \left(\cos\frac{\theta_1}{2}\langle 0| - \sin\frac{\theta_1}{2}\langle 1|\right) \left(\cos\frac{\theta_2}{2}|0\rangle + i\sin\frac{\theta_2}{2}|1\rangle\right) \\ &= \cos\frac{\theta_1}{2}\cos\frac{\theta_2}{2}\langle 0|0\rangle + i\cos\frac{\theta_1}{2}\sin\frac{\theta_2}{2}\langle 0|1\rangle - \sin\frac{\theta_1}{2}\cos\frac{\theta_2}{2}\langle 1|0\rangle - i\sin\frac{\theta_1}{2}\sin\frac{\theta_2}{2}\langle 1|1\rangle \\ &= \cos\frac{\theta_1}{2}\cos\frac{\theta_2}{2} - i\sin\frac{\theta_1}{2}\sin\frac{\theta_2}{2}.\end{aligned}$$

因此

$$F = |\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle|^2 = \cos^2\frac{\theta_1}{2}\cos^2\frac{\theta_2}{2} + \sin^2\frac{\theta_1}{2}\sin^2\frac{\theta_2}{2}.$$

5.9

已知氢原子处于能级 $n = 2$, 写出所有可能的 (n, l, m) 。

求解: 根据(2.19)可得

$$l = 0, 1, \dots, n - 1,$$

所以 $l = 0, 1$ 。而

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l,$$

所以当 $l = 0$ 时 $m = 0$, 当 $l = 1$ 时 $m = -1, 0, 1$ 。

综上所述, 所有可能的 (n, l, m) 为 $(2, 0, 0), (2, 1, -1), (2, 1, 0), (2, 1, 1)$ 。

5.10

已知氢原子初始时刻的波函数为

$$\Psi(\mathbf{x}, 0) = \frac{1}{\sqrt{10}} \left(2\Psi_{1,0,0} + \Psi_{2,1,0} + \sqrt{2}\Psi_{2,1,1} + \sqrt{3}\Psi_{2,1,-1} \right).$$

(1) 计算在任意时刻 t 氢原子的波函数。

(2) 在任意时刻 t 测量氢原子的角动量, 列出所有可能得到的结果, 以及对应的概率。

(3) 在任意时刻 t 测量氢原子的角动量 z 分量, 列出所有可能得到的结果, 以及对应的概率。

(4) 在任意时刻 t 测量氢原子的能量, 列出所有可能得到的结果, 以及对应的概率。

求解: 根据(1.10)与(2.20)可得

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{10}} \left(2\Psi_{1,0,0}e^{iE_0t/\hbar} + \Psi_{2,1,0}e^{iE_0t/4\hbar} + \sqrt{2}\Psi_{2,1,1}e^{iE_0t/4\hbar} + \sqrt{3}\Psi_{2,1,-1}e^{iE_0t/4\hbar} \right).$$

根据(2.20), $\Psi_{1,0,0}$ 对应 L^2 本征值为 $0(0+1)\hbar^2 = 0$, $\Psi_{2,1,0}, \Psi_{2,1,1}, \Psi_{2,1,-1}$ 对应 L^2 本征值为 $1(1+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$, 所以根据(2.5), 得到结果为 $0, 2\hbar^2$ 的概率分别为

$$\begin{aligned} \Pr\{0\} &= \left| \frac{2}{\sqrt{10}}e^{iE_0t/\hbar} \right|^2 = \frac{2}{5}, \\ \Pr\{2\hbar^2\} &= \left| \frac{1}{\sqrt{10}}e^{iE_0t/4\hbar} \right|^2 + \left| \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{10}}e^{iE_0t/4\hbar} \right|^2 + \left| \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}}e^{iE_0t/4\hbar} \right|^2 = \frac{3}{5}. \end{aligned}$$

根据(2.20), $\Psi_{1,0,0}, \Psi_{2,1,0}$ 对应 L_z 本征值为 $0\hbar = 0$, $\Psi_{2,1,1}$ 对应 L_z 本征值为 $1\hbar = \hbar$, $\Psi_{2,1,-1}$ 对应 L_z 本征值为 $-1\hbar = -\hbar$, 所以根据(2.5), 得到结果为 $0, \hbar, -\hbar$ 的概率分别为

$$\begin{aligned} \Pr\{0\} &= \left| \frac{2}{\sqrt{10}}e^{iE_0t/\hbar} \right|^2 + \left| \frac{1}{\sqrt{10}}e^{iE_0t/4\hbar} \right|^2 = \frac{1}{2}, \\ \Pr\{\hbar\} &= \left| \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{10}}e^{iE_0t/4\hbar} \right|^2 = \frac{1}{5}, \\ \Pr\{-\hbar\} &= \left| \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}}e^{iE_0t/4\hbar} \right|^2 = \frac{3}{10}. \end{aligned}$$

根据(2.20), $\Psi_{1,0,0}$ 对应 H 本征值为 $-E_0$, $\Psi_{2,1,0}, \Psi_{2,1,1}, \Psi_{2,1,-1}$ 对应 L^2 本征值为 $-E_0/2^2 = -E_0/4$, 所以根据(2.5), 得到结果为 $-E_0, -E_0/4$ 的概率分别为

$$\begin{aligned} \Pr\{-E_0\} &= \left| \frac{2}{\sqrt{10}}e^{iE_0t/\hbar} \right|^2 = \frac{2}{5}, \\ \Pr\left\{-\frac{E_0}{4}\right\} &= \left| \frac{1}{\sqrt{10}}e^{iE_0t/4\hbar} \right|^2 + \left| \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{10}}e^{iE_0t/4\hbar} \right|^2 + \left| \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}}e^{iE_0t/4\hbar} \right|^2 = \frac{3}{5}. \end{aligned}$$

5.11

某一个类氢离子的光谱, 已知同一线系(从任意能级 $n > n_0$ 跃迁到固定的能级 n_0)得到的其中3条谱线波长为99.2 nm, 108.5 nm, 121.5 nm。那么类氢离子的电荷数 Z , 以及对应固定的能级 n_0 是多少?

求解：记3条谱线的波长分别为 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ (从小到大排序)，分别对应能级 $n_1, n_2, n_3 > n_0$ 跃迁到能级 n_0 ，其中 $n_1 < n_2 < n_3$ 。因此，根据(2.21)，谱线波长 λ 满足

$$\begin{aligned}\frac{1}{\lambda_1} &= Z^2 R \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n_1^2} \right), \\ \frac{1}{\lambda_2} &= Z^2 R \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \\ \frac{1}{\lambda_3} &= Z^2 R \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n_3^2} \right).\end{aligned}$$

我们将它进行恒等变换可得

$$\begin{aligned}\frac{1}{\lambda_1} &= R \left(\frac{1}{(n_0/Z)^2} - \frac{1}{(n_1/Z)^2} \right), \\ \frac{1}{\lambda_2} &= R \left(\frac{1}{(n_0/Z)^2} - \frac{1}{(n_2/Z)^2} \right), \\ \frac{1}{\lambda_3} &= R \left(\frac{1}{(n_0/Z)^2} - \frac{1}{(n_3/Z)^2} \right).\end{aligned}$$

里德伯常数为 $R = 1.10 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ，代入数据可得

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{(n_0/Z)^2} - \frac{1}{(n_1/Z)^2} \right) &= 0.750, \\ \left(\frac{1}{(n_0/Z)^2} - \frac{1}{(n_2/Z)^2} \right) &= 0.840, \\ \left(\frac{1}{(n_0/Z)^2} - \frac{1}{(n_3/Z)^2} \right) &= 0.919,\end{aligned}$$

根据第1行的表达式，可以猜测

$$\begin{aligned}\frac{n_0}{Z} &= 1, \\ \frac{n_1}{Z} &= 2,\end{aligned}$$

代入第2, 3行的表达式可得

$$\begin{aligned}\frac{n_2}{Z} &= 2.5, \\ \frac{n_3}{Z} &= 3.5.\end{aligned}$$

根据 n_0, n_1, n_2, n_3 均为正整数的性质，可得

$$\begin{aligned}Z &= 2, \\ n_0 &= 2.\end{aligned}$$

5.12

令 $A = (A^1, A^2, A^3), B = (B^1, B^2, B^3) \in \mathbb{R}^3$, 证明等式

$$(A \cdot \sigma)(B \cdot \sigma) = (A \cdot B)I + i(A \times B) \cdot \sigma,$$

其中 I 是单位矩阵, $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$, $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ 是泡利矩阵, 如3.6所示。记向量 $N = (N^1, N^2, N^3)$ 与 σ 的内积为 $N^1\sigma_1 + N^2\sigma_2 + N^3\sigma_3$ 。

求解: 利用 $A \times B = \sum_{i,j,k=1}^3 (\epsilon_{ijk} A^i B^j) e_k$ (可以自行验证它正确与否), 其中 $e_1 = (1, 0, 0), e_2 = (0, 1, 0), e_3 = (0, 0, 1)$, ϵ_{ijk} 的取值如Figure 2.2所示。因此

$$(A \cdot \sigma)(B \cdot \sigma) = \sum_{i,j=1}^3 A^i B^j \sigma_i \sigma_j,$$

$$(A \cdot B)I + i(A \times B) \cdot \sigma = \sum_{i,j=1}^3 \left((\delta_{ij} A^i B^j) I + i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} A^i B^j \sigma_k \right).$$

根据(3.8)与(3.9)可得

$$(A \cdot \sigma)(B \cdot \sigma) - (A \cdot B)I + i(A \times B) \cdot \sigma = \sum_{i,j=1}^3 A^i B^j \left(\sigma_i \sigma_j - \delta_{ij} I - i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \sigma_k \right)$$

$$= \sum_{i,j=1}^3 A^i B^j \left(\sigma_i \sigma_j - \frac{1}{2} \{ \sigma_i, \sigma_j \} - \frac{1}{2} [\sigma_i, \sigma_j] \right)$$

$$= 0.$$

5.13

根据(3.11), 假设粒子的波函数可以表示为向量

$$\Psi \longleftrightarrow \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix}.$$

分别测量粒子自旋在 x, y, z 方向的分量, 会得到什么结果, 并且相应的概率是多少? 最后, 平均值是多少?

求解:

(A) 测量粒子自旋在 x 方向的分量。根据(3.14)可得, 我们可以将粒子的波函数表示为

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\cos \theta + \sin \theta) \chi_0(1) + \frac{1}{\sqrt{2}} (\cos \theta - \sin \theta) \chi_1(1),$$

因此, 根据(2.5), 得到结果为 $\hbar/2, -\hbar/2$ 的概率分别为

$$\begin{aligned}\Pr\left\{\frac{\hbar}{2}\right\} &= \left|\frac{1}{\sqrt{2}}(\cos\theta + \sin\theta)\right|^2 = \frac{1}{2}(1 + \sin 2\theta), \\ \Pr\left\{-\frac{\hbar}{2}\right\} &= \left|\frac{1}{\sqrt{2}}(\cos\theta - \sin\theta)\right|^2 = \frac{1}{2}(1 - \sin 2\theta).\end{aligned}$$

根据(2.6), 平均值为

$$\left(\frac{\hbar}{2}\right) \Pr\left\{\frac{\hbar}{2}\right\} + \left(-\frac{\hbar}{2}\right) \Pr\left\{-\frac{\hbar}{2}\right\} = \frac{\hbar}{2} \sin 2\theta.$$

(B) 测量粒子自旋在 y 方向的分量。根据(3.14)可得, 我们可以将粒子的波函数表示为

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\theta}\chi_0(2) + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\theta}\chi_1(2),$$

因此, 根据(2.5), 得到结果为 $\hbar/2, -\hbar/2$ 的概率分别为

$$\begin{aligned}\Pr\left\{\frac{\hbar}{2}\right\} &= \left|\frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\theta}\right|^2 = \frac{1}{2}, \\ \Pr\left\{-\frac{\hbar}{2}\right\} &= \left|\frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\theta}\right|^2 = \frac{1}{2}.\end{aligned}$$

根据(2.6), 平均值为

$$\left(\frac{\hbar}{2}\right) \Pr\left\{\frac{\hbar}{2}\right\} + \left(-\frac{\hbar}{2}\right) \Pr\left\{-\frac{\hbar}{2}\right\} = \frac{\hbar}{2}.$$

(C) 测量粒子自旋在 z 方向的分量。根据(3.14)可得, 我们可以将粒子的波函数表示为

$$\Psi = \cos\theta\chi_0(3) + \sin\theta\chi_1(3),$$

因此, 根据(2.5), 得到结果为 $\hbar/2, -\hbar/2$ 的概率分别为

$$\begin{aligned}\Pr\left\{\frac{\hbar}{2}\right\} &= |\cos\theta|^2 = \cos^2\theta, \\ \Pr\left\{-\frac{\hbar}{2}\right\} &= |\sin\theta|^2 = \sin^2\theta.\end{aligned}$$

根据(2.6), 平均值为

$$\left(\frac{\hbar}{2}\right) \Pr\left\{\frac{\hbar}{2}\right\} + \left(-\frac{\hbar}{2}\right) \Pr\left\{-\frac{\hbar}{2}\right\} = \frac{\hbar}{2} \cos 2\theta.$$

5.14

根据(3.12), 假设哈密顿算子的矩阵表示为

$$H \longleftrightarrow \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix}.$$

其中 $E_0, A > 0$ 是常数。

(1) 计算哈密顿算子的本征值与本征态的向量表示。

(2) 假设粒子的波函数可以表示为向量

$$\Psi \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

测量粒子的能量, 会得到什么结果, 并且相应的概率是多少? 最后, 平均值是多少?

求解: 假设本征态的向量表示为

$$\begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix},$$

其中 $|c_0|^2 + |c_1|^2 = 1$ 。根据(3.13)可得, 我们需要求解方程

$$\begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}.$$

该方程具有2个解, 分别为

$$\begin{array}{lll} c_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}, & c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, & \lambda = E_0 - A, \\ c_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}, & c_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}, & \lambda = E_0 + A. \end{array}$$

因此, 本征值分别为 $E_0 - A, E_0 + A$, 对应的本征态向量表示分别为

$$\begin{aligned} \Psi_0 &\longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ \Psi_1 &\longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

而

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_0 + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1,$$

因此, 根据(2.5), 得到结果为 $E_0 - A, E_0 + A$ 的概率分别为

$$\Pr\{E_0 - A\} = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{2},$$

$$\Pr\{E_0 + A\} = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{2}.$$

根据(2.6), 平均值为

$$(E_0 - A)\Pr\{E_0 - A\} + (E_0 + A)\Pr\{E_0 + A\} = E_0.$$

5.15

假设电子在磁感应强度为 $\mathbf{B} = (B, 0, 0)$ 的磁场中运动, 其哈密顿算子为

$$H = \frac{e}{m} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} = \frac{e}{m} B S_1.$$

记电子初始时刻波函数的向量表示为

$$\Psi(0) = \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix},$$

其中 $|c_0|^2 + |c_1|^2 = 1$ 。

- (1) 计算电子在任意时刻 t 波函数的向量表示。
- (2) 在任意时刻 t 测量电子自旋在 z 方向的分量, 会得到什么结果, 并且相应的概率是多少? 最后, 平均值是多少?

求解1: 很显然, $\chi_0(1), \chi_1(1)$ 是哈密顿算子的本征态(因为它正比于 S_1)。因此, 我们将电子初始时刻的波函数表示为本征态的线性组合

$$\Psi(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_0 + c_1)\chi_0(1) + \frac{1}{\sqrt{2}}(c_0 - c_1)\chi_1(1).$$

而

$$H\chi_0(1) = \frac{e}{m} B S_1 \chi_0(1) = \frac{e\hbar B}{2m} \chi_0(1),$$

$$H\chi_1(1) = \frac{e}{m} B S_1 \chi_1(1) = -\frac{e\hbar B}{2m} \chi_1(1).$$

因此, 对应的本征值(能量)分别为

$$E_0 = \frac{e\hbar B}{2m},$$

$$E_1 = -\frac{e\hbar B}{2m}.$$

因此, 根据(1.10)可得, 任意时刻 t 的波函数 $\Psi(t)$ 为

$$\begin{aligned}\Psi(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_0 + c_1)e^{-iE_0t/\hbar}\chi_0(1) + \frac{1}{\sqrt{2}}(c_0 - c_1)e^{-iE_1t/\hbar}\chi_1(1) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_0 + c_1)e^{-ieBt/2m}\chi_0(1) + \frac{1}{\sqrt{2}}(c_0 - c_1)e^{ieBt/2m}\chi_1(1) \\ &\leftrightarrow \frac{1}{2}(c_0 + c_1)e^{-ieBt/2m} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2}(c_0 - c_1)e^{ieBt/2m} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_0 \cos \frac{eBt}{2m} - ic_1 \sin \frac{eBt}{2m} \\ c_1 \cos \frac{eBt}{2m} - ic_0 \sin \frac{eBt}{2m} \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

因此

$$\Psi(t) = \begin{pmatrix} c_0 \cos \frac{eBt}{2m} - ic_1 \sin \frac{eBt}{2m} \\ c_1 \cos \frac{eBt}{2m} - ic_0 \sin \frac{eBt}{2m} \end{pmatrix} \chi_0(3) + \begin{pmatrix} c_1 \cos \frac{eBt}{2m} - ic_0 \sin \frac{eBt}{2m} \\ c_0 \cos \frac{eBt}{2m} - ic_1 \sin \frac{eBt}{2m} \end{pmatrix} \chi_1(3).$$

在任意时刻 t 测量电子自旋在 z 方向, 得到 $\hbar/2, -\hbar/2$ 的概率分别为

$$\begin{aligned}\Pr \left\{ \frac{\hbar}{2} \right\} &= \left| c_0 \cos \frac{eBt}{2m} - ic_1 \sin \frac{eBt}{2m} \right|^2 = |c_0|^2 \cos^2 \frac{eBt}{2m} + |c_1|^2 \sin^2 \frac{eBt}{2m}, \\ \Pr \left\{ -\frac{\hbar}{2} \right\} &= \left| c_1 \cos \frac{eBt}{2m} - ic_0 \sin \frac{eBt}{2m} \right|^2 = |c_0|^2 \sin^2 \frac{eBt}{2m} + |c_1|^2 \cos^2 \frac{eBt}{2m}.\end{aligned}$$

很显然 $\Pr \left\{ \frac{\hbar}{2} \right\} + \Pr \left\{ -\frac{\hbar}{2} \right\} = 1$ 。平均值为

$$\left(\frac{\hbar}{2} \right) \Pr \left\{ \frac{\hbar}{2} \right\} + \left(-\frac{\hbar}{2} \right) \Pr \left\{ -\frac{\hbar}{2} \right\} = \frac{\hbar}{2} \cos^2 \frac{eBt}{2m} - \frac{\hbar}{2} \sin^2 \frac{eBt}{2m} = \frac{\hbar}{2} \cos \frac{eBt}{m} (|c_0|^2 - |c_1|^2).$$

求解2: 根据求解1的步骤可得

$$\begin{aligned}H\chi_0(1) &= \frac{e\hbar B}{2m}\chi_0(1), \\ H\chi_1(1) &= -\frac{e\hbar B}{2m}\chi_1(1).\end{aligned}$$

根据(3.19)可得

$$\begin{aligned}\Psi_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & \Psi_0^1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & E_0 &= \frac{e\hbar B}{2m}, \\ \Psi_1^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & \Psi_1^1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}}, & E_1 &= -\frac{e\hbar B}{2m}.\end{aligned}$$

因此

$$\begin{pmatrix} c_0(t) \\ c_1(t) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-ieBt/2m} & 0 \\ 0 & e^{ieBt/2m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_0 \cos \frac{eBt}{2m} - ic_1 \sin \frac{eBt}{2m} \\ c_1 \cos \frac{eBt}{2m} - ic_0 \sin \frac{eBt}{2m} \end{pmatrix}.$$

之后步骤与求解1相同。

5.16

对于两个粒子A,B, 假设初始时刻A,B的自旋状态分别为

$$\Psi^A \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi^B \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

- (1) 测量系统的总角动量 $S^2(A, B)$, 会得到什么结果, 并且相应的概率是多少?
- (2) 测量系统的总角动量 z 分量 $S_3(A, B)$, 会得到什么结果, 并且相应的概率是多少?

求解: 初始时刻, A,B的自旋态可以表示为

$$\Psi^A \otimes \Psi^B \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

根据(3.20), 可得

$$\Psi^A \otimes \Psi^B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{1,0} + \chi_{0,0}).$$

根据(3.21), $\chi_{1,0}$ 对应 $S^2(A, B)$ 本征值为 $2\hbar^2$, $\chi_{0,0}$ 对应 $S^2(A, B)$ 本征值为0, 所以根据(2.5), 得到结果为 $2\hbar^2, 0$ 的概率分别为

$$\Pr\{2\hbar^2\} = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{2},$$

$$\Pr\{0\} = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{2}.$$

根据(3.21), $\chi_{1,0}, \chi_{0,0}$ 对应 $S_3(A, B)$ 本征值均为0, 所以根据(2.5), 得到结果为0的概率为

$$\Pr\{0\} = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \right|^2 + \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \right|^2 = 1.$$

5.17

假设氦原子核外2个电子处于2s3d组态, 它们在LS耦合下形成的原子态有几种? 用原子态的符号表示出来。

求解: 根据(3.24)可得, 2s组态对应 $l_1 = 0$, 3d组态对应 $l_2 = 2$ 。根据(3.25)可得, 原子的角动量取值为

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|,$$

因此 $L = 2$ 。根据(3.26)可得, 原子的自旋取值为 $S = 1, 0$, 根据(3.27)可得, 原子的总角动量取值为

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|,$$

因此, 根据(3.31), 总共有4个组态: 当 $L = 2, S = 1$ 时, $J = 3, 2, 1$, 对应组态为 ${}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1$; 当 $L = 2, S = 0$ 时, $J = 2$, 对应组态为 1D_2 。

5.18

原子态 $^2D_{3/2}$ 对应的 $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ 的取值是多少? 计算相应的朗德因子以及实验测量得到的磁矩值。

求解: 根据(3.31)可得

$$\begin{aligned} J &= \frac{3}{2}, \\ S &= \frac{1}{2}, \\ L &= 2. \end{aligned}$$

根据(3.28)可得, $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ 的取值为

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \hbar^2 = -\frac{3\hbar^2}{2}.$$

根据(3.29)可得

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} = \frac{4}{5}.$$

根据(3.30)可得

$$\mu_J = Jg\mu_B, (J-1)g\mu_B, \dots, (-J+1)g\mu_B, -Jg\mu_B = \frac{6}{5}\mu_B, \frac{2}{5}\mu_B, -\frac{2}{5}\mu_B, -\frac{6}{5}\mu_B.$$

5.19

通过CNOT门可以将4个贝尔态变为非纠缠态, 这是为什么?

求解: 根据(4.5)与(4.10)可得

$$\text{CNOT}|\Phi^+\rangle \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

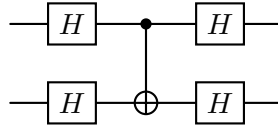
$$\text{CNOT}|\Phi^-\rangle \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{CNOT}|\Psi^+\rangle \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

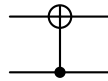
$$\text{CNOT}|\Psi^-\rangle \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

5.20

证明



与CNOT₁₀门



是等价的。

求解: 根据(4.4)与(4.5)可得

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\text{CNOT} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

类比(4.7), 第1个量子线路图等效于

$$(H \otimes H)(\text{CNOT})(H \otimes H),$$

而

$$H \otimes H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}.$$

因此

$$\begin{aligned} (H \otimes H)(\text{CNOT})(H \otimes H) &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

根据(4.6)可得

$$\text{CNOT}_{10} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

因此

$$(H \otimes H)(\text{CNOT})(H \otimes H) = \text{CNOT}_{10},$$

是等价的。

6 附录

6.1 线性代数

6.1.1 向量空间

令 \mathbb{F} 是一个域, \mathbb{F} 上的**向量空间**是一个集合 V , 它具有以下2种运算: **向量加法** $V \times V \rightarrow V, (v, w) \mapsto v + w$; **标量积** $\mathbb{F} \times V \rightarrow V, (a, v) \mapsto av$ 。这2种运算需要满足以下性质:

(A) V 在向量加法运算下是Abel群。

(B) V 的标量积需要满足结合律与分配律:

$$\begin{aligned} a(bv) &= (ab)v, & v \in V, a, b \in \mathbb{F}, \\ 1v &= v, & v \in V, \\ (a+b)v &= av + bv, & v \in V, a, b \in \mathbb{F}, \\ a(v+w) &= av + aw, & v, w \in V, a \in \mathbb{F}. \end{aligned}$$

此时, 我们将 V 的元素称为**向量**, \mathbb{F} 的元素称为**标量**。

如果子集 $W \subseteq V$ 在向量加法与标量积运算下封闭, 即对于任意 $v, w \in W$ 与 $a \in \mathbb{F}$, 都具有 $v + w \in W, av \in W$, 那么称 W 为 V 的**子空间**。

对于有限个元素的求和形式 $\sum_{i=1}^k a_i v_i$, 其中 $v_1, \dots, v_k \in V$ 是向量, $a_1, \dots, a_k \in \mathbb{F}$ 是标量, 我们将它称为 v_1, \dots, v_k 的**线性组合**。给定向量 $v_1, \dots, v_k \in V$, 调节标量的大小, 我们将所有 $\sum_{i=1}^k a_i v_i$ 的集合记为 $\text{span}(v_1, \dots, v_k)$ 。对于子集 $S \subseteq V$, 记 $\text{span}(S)$ 为 S 中向量线性组合的集合, 如果 $V = \text{span}(S)$, 我们称 S 生成 V 。

对于子集 $S \subseteq V$, 如果能够找到不同的向量 $v_1, \dots, v_k \in S$ 与不全为0的标量 $a_1, \dots, a_k \in \mathbb{F}$ 使得 $\sum_{i=1}^k a_i v_i = 0$, 那么 S 被称为**线性相关**; 否则, S 被称为**线性无关**。如果 S 既是线性无关的, 又生成 V , 则称 S 是 V 的一组**基**: 此时, 如果 S 的元素个数有限, 那么称 V 为**有限维向量空间**, 并且记 V 的**维数**为 $\dim V = |S|$, 即 S 的元素个数; 否则, 称 V 为**无限维向量空间**。

6.1.2 线性映射

对于 \mathbb{F} 上的向量空间 V, W , 如果一个映射 $T: V \rightarrow W$ 满足 $T(av + bw) = aTv + bTw$, 其中 $v \in V, w \in W, a, b \in \mathbb{F}$, 那我们将它称为 **\mathbb{F} -线性映射**。我们记所有线性映射 $V \rightarrow W$ 的集合为 $\text{Hom}_{\mathbb{F}}(V, W)$, 但是, 如果研究的是 V 到自身的线性映射 $V \rightarrow V$, 那我们可以将集合 $\text{Hom}_{\mathbb{F}}(V, V)$ 简记为 $\text{End}_{\mathbb{F}}(V)$ 。

如果存在2个线性映射 $T: V \rightarrow W, T^{-1}: W \rightarrow V$ 使得, 对于任意 $v \in V, w \in W$, 都具有 $T^{-1}(Tv) = v, T(T^{-1}w) = w$, 那么称 T 为**同构映射**, 向量空间 V, W 是**同构**的, 记为 $V \cong W$ 。如果 V 是有限维向量空间, 记 $\dim V = n$, $\{E_1, \dots, E_n\}$ 是 V 的一组基, 那么 V 与 \mathbb{F}^n 同构, 因为我们可以找到线性映射 $E: \mathbb{F}^n \rightarrow V, E^{-1}: V \rightarrow \mathbb{F}^n$:

$$\begin{aligned} E(a_1, \dots, a_n) &= a_1 E_1 + \dots + a_n E_n, \\ E^{-1}(a_1 E_1 + \dots + a_n E_n) &= (a_1, \dots, a_n). \end{aligned}$$

如果 V, W 是有限维向量空间, 记 $\dim V = n, \dim W = m, \{E_1, \dots, E_n\}, \{F_1, \dots, F_m\}$ 分别为 V, W 的一组基, $T: V \rightarrow W$ 是线性映射, 那么, 存在标量 $A_{ij} \in \mathbb{F}, i = 1, \dots, m, j = 1, \dots, n$ 使得, 对于任意 $j = 1, \dots, n$, 都满足

$$TE_j = \sum_{i=1}^m A_{ij} F_i.$$

根据线性映射的性质, 对于 $v = \sum_{j=1}^n v_j E_j$,

$$T\left(\sum_{j=1}^n v_j E_j\right) = \sum_{j=1}^n v_j TE_j = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n A_{ij} v_j F_i.$$

我们可以将它表示为矩阵形式

$$\begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{m1} & \cdots & A_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_m \end{pmatrix}.$$

称矩阵

$$\begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{m1} & \cdots & A_{mn} \end{pmatrix}$$

为 T 的**矩阵表示**。很显然, 当选取的基发生改变, T 的矩阵表示也会发生改变, 但是这与本文关系不大, 因此不做展开。

6.2 张量代数

6.2.1 定义

令 V, W 是 \mathbb{F} 上的向量空间, 并且 $\{E_i\}_{i \in \mathbb{Z}^+}, \{F_j\}_{j \in \mathbb{Z}^+}$ 分别为 V, W 的一组基。定义 $V \otimes W$ 为 V 与 W 的**张量积**, 它同样也是 \mathbb{F} 上的向量空间, 其具体形式为

$$V \otimes W = \left\{ \sum_{i,j} a_{ij} (E_i \otimes F_j) : a_{ij} \in \mathbb{F} \right\}.$$

因此, $\{E_i \otimes F_j\}_{i,j \in \mathbb{Z}^+}$ 是 $V \otimes W$ 的一组基。

运算 $\otimes: V \times W \rightarrow V \otimes W$ 满足以下性质, 对于任意 $v, v' \in V, w, w' \in W, a \in \mathbb{F}$:

(A) $(v + v') \otimes w = v \otimes w + v' \otimes w.$

(B) $v \otimes (w + w') = v \otimes w + v \otimes w'.$

- (C) $v \otimes 0 = 0 \otimes w = 0 \otimes 0$, 它代表向量空间 $V \otimes W$ 的零元。
- (D) $(-v) \otimes w = v \otimes (-w) = -(v \otimes w)$.
- (E) $(av) \otimes w = v \otimes (aw) = a(v \otimes w)$.

有一些性质我们就不做证明了, 对于任意向量空间 $V, V', V'', W, W', W'', X$:

- (A) $V \otimes W \cong W \otimes V$, 对应同构映射为 $v \otimes w \longleftrightarrow w \otimes v$.
- (B) $(V \otimes W) \otimes X \cong V \otimes (W \otimes X)$, 对应同构映射为 $(v \otimes w) \otimes x \longleftrightarrow v \otimes (w \otimes x)$.
- (C) $\mathbb{F} \otimes V \cong V \otimes \mathbb{F} \cong V$, (因为 \mathbb{F} 是 1 维向量空间) 对应同构映射为 $a \otimes v \longleftrightarrow v \otimes a \longleftrightarrow av$.
- (D) 令 $\Phi: V \times V' \rightarrow W$ 为双线性映射, 定义为 $T(av, v') = T(v, av') = aT(v, v')$ 。那么存在线性映射 $V \otimes V' \rightarrow W$, 记为 \tilde{T} , 其形式为 $\tilde{T}(v \otimes v') = T(v, v')$.
- (E) 令 $T: V \rightarrow V', U: W \rightarrow W'$ 为线性映射, 那么存在线性映射 $V \otimes W \rightarrow V' \otimes W'$, 记为 $T \otimes U$, 其形式为 $(T \otimes U)(v \otimes w) = (Tv) \otimes (Uw)$ 。如果 $T': V' \rightarrow V'', U': W' \rightarrow W''$ 是线性映射, 那么 $(T' \otimes U')(T \otimes U)$ 是线性映射的复合 $V \otimes W \rightarrow V' \otimes W' \rightarrow V'' \otimes W''$, 并且满足 $(T' \otimes U')(T \otimes U) = (T'T) \otimes (U'U)$.

6.2.2 Kronecker Product

对于 V, V', W, W' 是有限维向量空间的情况, 我们有更为直观的理解。此时, 记 $\dim V = n, \dim V' = n', \dim W = m, \dim W' = m'$, 并且 $E_1, \dots, E_n; E'_1, \dots, E'_{n'}; F_1, \dots, F_m; F'_1, \dots, F'_{m'}$ 分别为 V, V', W, W' 的一组基。

前面提到, 我们可以将 V, W 上的任意向量 $\sum_{i=1}^n v_i E_i, \sum_{j=1}^m w_j F_j$ 都表示为列向量 (V', W' 的情况类似)

$$\begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_m \end{pmatrix}.$$

因为 $\{E_i \otimes F_j\}_{i=1, \dots, n, j=1, \dots, m}$ 为 $V \otimes W$ 的一组基, 所以 $\dim(V \otimes W) = nm$ 。我们将 $V \otimes W$ 上的任意向量 $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m a_{ij} (E_i \otimes F_j)$ 都表示为列向量

$$(a_{11} \ \cdots \ a_{1m} \ a_{21} \ \cdots \ a_{2m} \ \cdots \ a_{n1} \ \cdots \ a_{nm})^T.$$

而

$$v \otimes w = \left(\sum_{i=1}^n v_i E_i \right) \otimes \left(\sum_{j=1}^m w_j F_j \right) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m v_i w_j (E_i \otimes F_j),$$

因此 $v \otimes w$ 可以被表示为列向量

$$(v_1w_1 \ \cdots \ v_1w_m \ v_2w_1 \ \cdots \ v_2w_m \ \cdots \ v_nw_1 \ \cdots \ v_nw_m)^T.$$

我们可以将它简记为

$$\begin{pmatrix} v_1w \\ \vdots \\ v_nw \end{pmatrix}.$$

因此, 我们可以定义 **Kronecker Product** 为

$$\begin{aligned} v \otimes w &= \begin{pmatrix} v_1w \\ \vdots \\ v_nw \end{pmatrix} \\ &= (v_1w_1 \ \cdots \ v_1w_m \ v_2w_1 \ \cdots \ v_2w_m \ \cdots \ v_nw_1 \ \cdots \ v_nw_m)^T. \end{aligned}$$

记线性映射 $T: V \rightarrow V', U: W \rightarrow W'$ 在这组基下的矩阵表示分别为

$$\begin{aligned} T &= \begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n'1} & \cdots & A_{n'n} \end{pmatrix}, \\ U &= \begin{pmatrix} B_{11} & \cdots & B_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ B_{m'1} & \cdots & B_{m'm} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

定义矩阵的 Kronecker Product 为

$$\begin{aligned} T \otimes U &= \begin{pmatrix} A_{11}B & \cdots & A_{1n}B \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n'1}B & \cdots & A_{n'n}B \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} A_{11}B_{11} & \cdots & A_{11}B_{1m} & \cdots & A_{1n}B_{11} & \cdots & A_{1n}B_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \cdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{11}B_{m'1} & \cdots & A_{11}B_{m'm} & \cdots & A_{1n}B_{m'1} & \cdots & A_{1n}B_{m'm} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{n'1}B_{11} & \cdots & A_{n'1}B_{1m} & \cdots & A_{n'n}B_{11} & \cdots & A_{n'n}B_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \cdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n'1}B_{m'1} & \cdots & A_{n'1}B_{m'm} & \cdots & A_{n'n}B_{m'1} & \cdots & A_{n'n}B_{m'm} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

可以证明 $(T \otimes U)(v \otimes w) = (Tv) \otimes (Uw)$, 但是计算较为复杂, 因此不做展开。因此, $T \otimes U$ 代表了线性映射 $V \otimes W \rightarrow V' \otimes W'$ 在基 $\{E_i \otimes F_j\}$ 下的矩阵表示。